

UNIVERSITE de GENEVE

Section de Chimie

Chimie technique et électrochimie

FACULTE des SCIENCES

Professeur Robert MONNIER

"ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ALUMINIUM
EN MILIEU MOYENNEMENT ACIDE EN PRESENCE DE CERTAINS
ANIONS AGRESSIFS".

THESE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

PAR

JACQUES PAINOT

de Genève

THESE N° 1653

GENEVE

Imprimerie Avenir S.A.

1974

UNIVERSITE de GENEVE
Section de Chimie
Chimie technique et électrochimie

FACULTE des SCIENCES
Professeur Robert MONNIER

"ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ALUMINIUM
EN MILIEU MOYENNEMENT ACIDE EN PRESENCE DE CERTAINS
ANIONS AGRESSIFS".

THESE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

PAR

JACQUES PAINOT

de Genève

THESE N° 1653

GENEVE
Imprimerie Avenir S.A.

1974



La Faculté des Sciences, sur le préavis du Professeur Robert MONNIER, directeur de thèse et d'une commission composée du Dr J. AUGUNSTYNSKI (Chargé de recherche à l'Université de Genève) et du Professeur D. LANDOLT (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 26 Mars 1974

Le Doyen
Jean MULLER

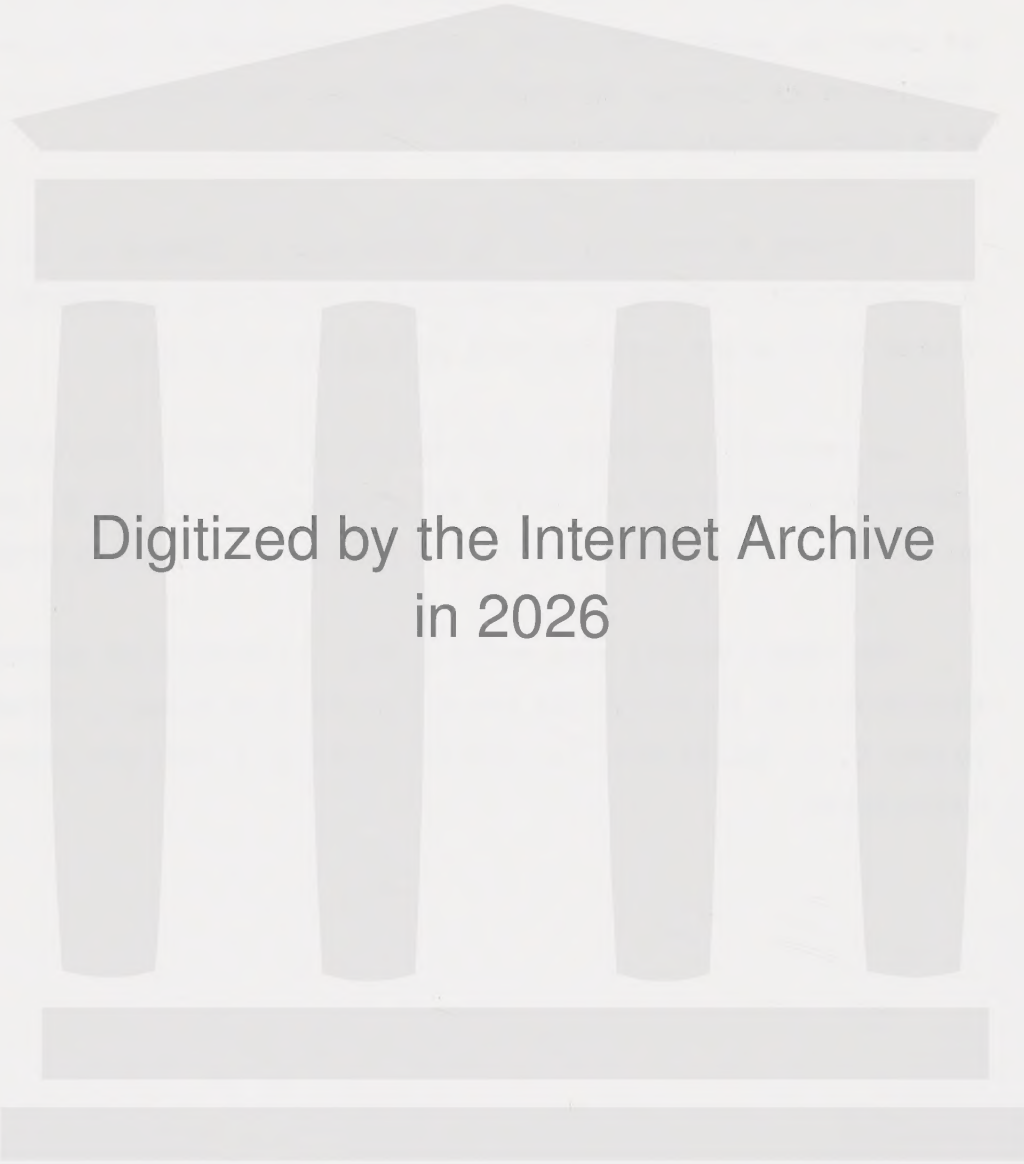
Thèse N° 1653

Les recherches faisant l'objet de ce travail ont été effectuées au cours des années 1971-1974, sous la direction du Professeur Robert MONNIER et du Docteur Jan AUGUSTYNSKI dans les laboratoires de chimie et d'électrochimie appliquées.

Je tiens à remercier ici le Professeur R. MONNIER et le Docteur J. AUGUSTYNSKI, Chargé de Recherche à l'Université de Genève, pour l'aide qu'il m'ont apportée tout au long de ce travail.

Je remercie également le Professeur D. LANDOLT, titulaire de la chaire de métallurgie à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, qui a très aimablement accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Mes remerciements vont enfin à tous les membres du personnel administratif et technique qui ont collaboré à ce travail, notamment à Madame C.-S. BALTZINGER, Secrétaire, ainsi qu'à tous mes camarades de Laboratoire.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545902_0014

A MA FEMME.

1.- INTRODUCTION.

1.1.- La corrosion de l'aluminium.

1.2.- L'oxyde superficiel.

1.2.1.- Propriétés thermodynamiques.

1.2.2.- Structure et composition.

1.2.3.- Solubilité.

1.2.4.- Conduction.

1.3.- Interfaces métal-oxyde-solution.

1.4.- Rôle des ions agressifs - tension de rupture.

1.4.1.- Aspect général.

1.4.2.- Aspect thermodynamique.

1.4.3.- Signification de la tension de rupture.

1.4.4.- Les mécanismes de la dépassivation.

2.- LES METHODES UTILISEES.

2.1.- Les courbes de polarisation potentiostatiques *quasi*-stationnaires.

2.2.- Les courbes de polarisation potentiocinétiques.

2.3.- Détermination du courant de corrosion (méthode intentiostatique stationnaire).

- 2.4.- Méthode potentiostatique transitoire.
- 2.5.- Méthode intentiostatique transitoire.
 - 2.5.1.- Méthode impulsionnelle.
 - 2.5.2.- Méthode de l'interrupteur.
- 2.6.- La spectroscopie d'émission électronique induite.

3.- CONDITIONS EXPERIMENTALES.

- 3.1.- Cellule d'essais.
- 3.2.- Solutions.
- 3.3.- Echantillons.
- 3.4.- Appareillage.

4.- RESULTATS ET DISCUSSION.

- 4.1.- Investigations sur la couche d'oxyde au repos.
 - 4.1.1.- Tensions de corrosion.
 - 4.1.2.- Courants de corrosion.
 - 4.1.3.- Capacités.
 - 4.1.4.- Epaisseur.
 - 4.1.5.- Composition.
 - 4.1.6.- Conclusions.
- 4.2.- Le comportement anodique de l'aluminium à des tensions inférieures à la rupture de passivité.
 - 4.2.1.- Surtensions anodiques initiales - relation de *Tafel*.
 - 4.2.1.1.- Mesures intentiostatiques transitoires.
 - 4.2.1.2.- Mesures par la méthode de l'interrupteur.
 - 4.2.1.3.- Discussion.
 - 4.2.2.- Cinétique de croissance de l'oxyde superficiel.
- 4.3.- La rupture de passivité.
 - 4.3.1.- Les tensions de rupture stationnaires.

4.3.2.- Variation de la tension de rupture avec la vitesse de balayage.

4.3.3.- La cinétique de la rupture de passivité.

5.- CONCLUSIONS.

5.1.- Structure et caractéristiques du film d'oxyde avant la rupture de passivité.

5.2.- Les tensions de rupture de passivité.

5.3.- La cinétique de rupture de passivité.

5.4.- Résumé.

1.- INTRODUCTION.

Parmi le grand nombre de recherches effectuées dans le domaine du comportement électrochimique des métaux, l'aluminium occupe une place importante du fait de ses nombreuses applications et de ses propriétés particulières. En effet, bien qu'il soit très peu noble ($E_{Al/Al^{3+}}^0 = -1,67$ V vs ENH), il résiste bien à la corrosion grâce à la présence, à sa surface, d'une couche protectrice d'oxyde. Le comportement du métal dans les différents milieux ambiants est donc directement lié à la stabilité du film passivant. Ainsi, l'alumine étant dissoute dans les acides et les bases, l'aluminium ne tient bien que dans les milieux dont le pH est compris entre 3 et 8 (Fig. 1a). Toutefois, la corrosion de Al n'est pas uniquement fonction du pH, mais dépend également de l'action particulière de certains ions, qui peuvent accélérer la vitesse de la corrosion (ions agressifs : Cl^- , Br^- , etc ...), ou augmenter la stabilité du métal (ions passivants : CrO_4^{2-} , NO_3^- , etc ...). Dans notre travail, nous nous intéressons à l'action des ions agressifs provoquant une corrosion par piqûration, qui est souvent plus grave qu'une corrosion uniforme, car elle peut, par exemple, aboutir à la perforation de parois minces, malgré une très faible quantité d'aluminium dissous. Ce mode de corrosion n'est pas propre à l'aluminium, mais peut se produire sur tous les métaux recouverts d'une couche d'oxyde passivante : acier, zirconium,

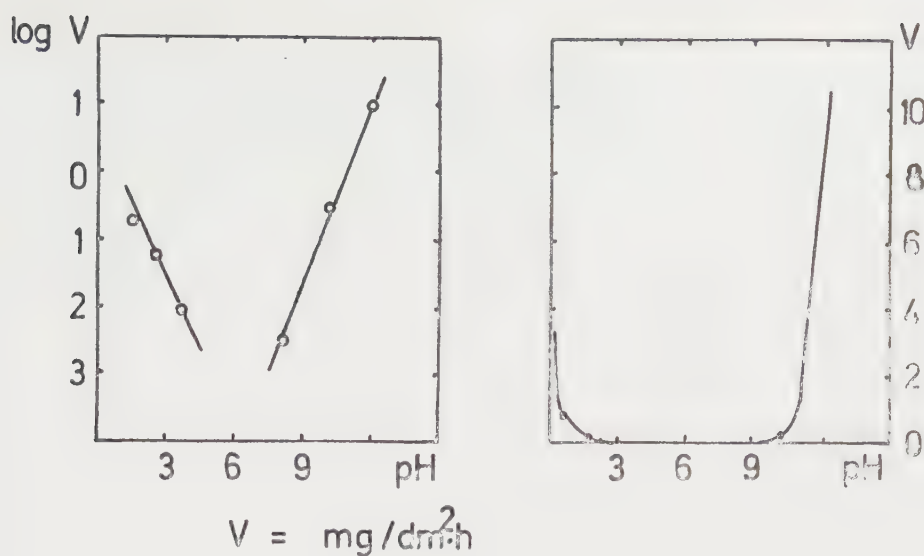


Fig. 1a. Influence du pH sur la vitesse de corrosion de l'aluminium (15).

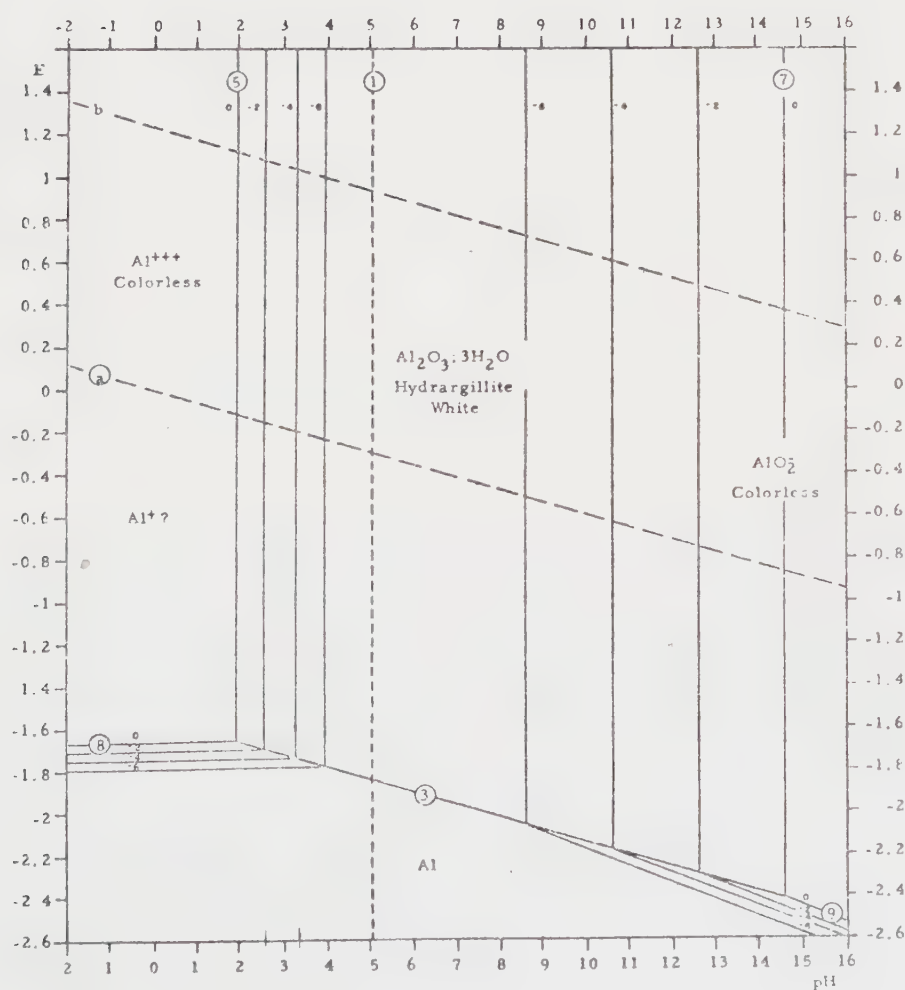


Fig. 1b. Diagramme d'équilibre tension-pH du système aluminium-eau, à 25°C (15).

titane, etc Le mécanisme de la rupture du film passivant et de la piqûration est encore mal connu, malgré les nombreux travaux publiés à ce sujet (18-23). Le but de nos recherches est de déterminer le rôle joué par différents ions agressifs, Cl^- , Br^- , I^- et ClO_4^- principalement, dans les mécanismes de la piqûration de l'aluminium pur et d'un alliage à 5% de zinc. Nous procédons, en milieu moyennement acide ($\text{pH} = 3,3$), à l'étude comparative de l'influence de la nature et de l'activité des anions sur la vitesse de corrosion, et sur les valeurs stationnaires de la tension marquant le début de la rupture de passivité. La cinétique de la dépassivation est également investiguée par des méthodes transitoires. Parallèlement aux méthodes électrochimiques (potentiostatiques stationnaires et transitoires, potentiocinétiques, intentiostatiques stationnaires et transitoires), nous effectuons des analyses directes de la surface du métal passif par la spectroscopie d'émission électronique induite (ESCA), ce qui nous permet de relier le comportement électrochimique à la composition du film d'oxyde superficiel, et plus particulièrement, la tension anodique à laquelle est soumis l'échantillon, à la pénétration des ions actifs dans la couche passivante.

1.1.- La corrosion de l'aluminium.

Un aspect général du comportement de l'aluminium en milieu aqueux est représenté par le diagramme de *Pourbaix* (Fig. 1b, p. 2), qui est obtenu en compilant les tensions théoriques de formation des espèces ioniques et des oxydes, et leurs solubilités en fonction du pH. Cette représentation est très théorique, surtout dans le cas de l'aluminium où l'oxyde superficiel n'est pas toujours composé de la forme cristalline la plus stable, l'hydrargillite, sur laquelle est basée l'établissement du diagramme; les autres variétés cristallines de Al_2O_3 ont des propriétés différentes, notamment en ce qui concerne leur solubilité (15). D'autre part, le diagramme de *Pourbaix* ne rend pas compte du rôle

joué par différents facteurs dans la corrosion de l'aluminium, tels que, par exemple, la présence en solution de ions complexants ou formant des sels insolubles.

1.2.- L'oxyde superficiel.

1.2.1.- Propriétés thermodynamiques.

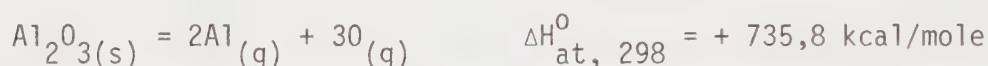
Dans l'étude des propriétés du film superficiel d'alumine, nous pouvons relever dans la littérature des valeurs thermodynamiques concernant l'oxyde, pouvant avoir une certaine relation avec le comportement électrochimique du métal passivé (3, 8). Il s'agit des trois grandeurs suivantes :

- La variation d'enthalpie de décomposition (ΔH_{dec}^0)



Cette valeur importante est représentative de la stabilité générale du film d'oxyde.

- La variation d'enthalpie d'atomisation (ΔH_{at}^0)

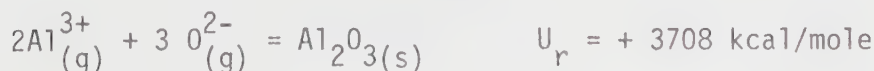


Cette valeur est calculée par la somme suivante :

$$\Delta H_{\text{dec}, 298}^0 (\text{Al}_2\text{O}_3) + 2\Delta H_{\text{sub}, 298}^0 (\text{Al}) + 3/2\Delta H_{\text{diss}, 298}^0 (\text{O}_2)$$

Elle représente la somme des énergies de liaison dans la molécule de Al_2O_3 , soit 2 x Al-O et 2 x Al=O. C'est une mesure du caractère covalent moyen des liaisons dans Al_2O_3 .

- L'énergie du réseau cristallin (U_r).



Cette énergie peut être définie comme étant la valeur totale d'énergie due à l'interaction de ions positifs et négatifs pour former une mole de Al_2O_3 . C'est une grandeur de nature essentiellement électrostatique, qui représente le caractère électrovalent des liaisons dans la molécule d'oxyde d'aluminium.

On observe généralement (3, 8, 9) que ces trois grandeurs ont des valeurs élevées pour les métaux formant des couches anodiques passivantes ; c'est le cas, notamment, pour Al, Ta et Ti, dont les oxydes possèdent les propriétés suivantes : importantes forces de cohésion, faible conductivité électronique et caractères covalents et ioniques équilibrés.

1.2.2.- Structure-composition.

Il existe de nombreuses formes cristallines de l'alumine (hydrates ou oxydes anhydres), dont seulement quelques unes ont pu être décelées dans les couches d'oxyde passivant, ce sont :

Le corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), hexagonal, densité = 4 g/cm³. Il ne se forme sur le métal, que dans des conditions bien particulières : à 800-900°C dans une atmosphère d'oxygène (2) ou par anodisation dans des sels fondus, nitrates ou hydrogénosulfates (78, 79, 80).

La γ -alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), cubique, densité = 3,42 g/cm³). Cette forme cristalline est souvent présente dans les films formés à la surface de l'aluminium à l'air et en milieu aqueux. C'est également la principale composante des films formés anodiquement, mais la variété électrochimique, appelée souvent γ' -alumine, se différencie de la variété chimique par une structure désordonnée (45).

La bayerite ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), monoclinique, densité = 2,53 g/cm³. Cette variété cristalline se trouve souvent dans la couche superficielle formée en milieu aqueux.

La boehmite ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), orthorhombique, densité = 3,01 g/cm³. Cet hydrate est présent dans les films formés au-dessus de 75°C dans l'eau ainsi que par anodisation à basse tension (< 20 V). On trouve également différentes formes de pseudo-boehmite de composition



La composition de la couche d'oxyde, formée avec ou sans courant en milieux aqueux, est très complexe, car elle dépend non seulement de l'épaisseur, mais également du temps d'exposition, de la température, de la structure du métal sous-jacent, de la teneur en oxygène dissous de l'électrolyte, de la nature des ions présents en solution, du pH et de la tension anodique, lorsqu'il s'agit d'une anodisation.

Du fait des difficultés d'investigations sur un film mince (env. 25 Å), la structure de la couche formée chimiquement en milieu aqueux est mal connue, au contraire des couches épaisses, formées par anodisation, qui peuvent être détachées de leur support métallique et soumises à l'observation par microscopie électronique. Le film, produit par anodisation dans des milieux très acides (H_2SO_4), est composé d'une couche compacte et d'une couche poreuse, alors que celui formé dans des solutions moins acides (ac. borique, ac. oxalique), ne comprend que la couche compacte.

Cette couche compacte, directement adjacente au métal, est isolante, non poreuse, et sa relative imperméabilité à l'action du milieu

constitue la raison majeure de la résistance à la corrosion de l'aluminium. Elle est composée d' Al_2O_3 , en partie amorphe, et en partie cristallisée sous forme de γ -alumine ou de boehmite ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Son épaisseur varie suivant les milieux et les conditions d'anodisation, mais dépasse rarement 100 à 200 Å. On cite, habituellement (3), un épaissement sous tension, de 10 à 14 Å par volt.

La couche poreuse constitue la partie extérieure du film. Elle est perméable aux ions présents dans la solution et aux molécules du solvant et se compose en grande partie de bayerite ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ou d'alumine amorphe très hydratée. Elle est souvent plus épaisse que la couche compacte ; par exemple, dans le cas d'un film formé dans de la vapeur d'eau à 300°C, la couche compacte mesure 35 Å et la couche poreuse 750 Å (2). Son épaissement lors de l'anodisation en milieu sulfurique est beaucoup plus important que celui de la couche compacte, et elle peut atteindre plusieurs centaines de microns.

L'épaisseur totale du film d'oxyde varie considérablement selon les conditions du traitement que le métal a subies, par exemple (2) :

- 20 jours dans l'eau distillée - épaisseur de 55 Å.
- 22 jours dans une solution aqueuse saturée d'alumine - épaisseur de 2800 Å.
- dans l'air sec (immédiatement après la préparation de la surface) épaisseur de 25 Å.

De nombreux auteurs ont proposé des modèles de structure de la couche d'oxyde, le plus souvent décrivant des films formés par anodisation. Nous citerons celui de *Robinson* (5) et celui de *Michelson* (7).

Le premier modèle (Fig. 2a) comporte une structure cellulaire hexagonale cylindrique. La partie extérieure du film est percée de pores au milieu des hexagones, dont le centre serait formé de Al_2O_3 amorphe, plus soluble, et la périphérie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ou $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$) cristallisé et moins soluble (6). Le second modèle (Fig. 2b) décrit un film formé par une couche interne relativement continue d'oxyde anhydre ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou amorphe), qui, au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface du métal, se transforme en un agglomérat de particules microcristallines, formées de plusieurs molécules d'oxydes, liées entre elles par des molécules d'eau. Vers l'extérieur du film, la liaison entre les particules devient de plus en plus lâche et le degré d'hydratation augmente. Ce modèle de gel colloïdal correspondrait bien aux films minces formés sans courant en milieu aqueux, alors que le modèle de *Robinson* décrit la structure d'un film formé par anodisation en milieu sulfurique ou phosphorique.

1.2.3.- Solubilité.

La corrosion de l'aluminium, en dehors de la piqûration, est contrôlée essentiellement par la solubilité de l'oxyde superficiel, très faible en milieu neutre, on cite (32, 15) des produits de solubilité de 10^{-30} à 10^{-32} , ce qui, à pH 7, donne une solubilité de 10^{-9} à 10^{-12} moles/l.

Pourbaix (15) a relevé des différences de solubilité suivant la variété cristallographique d'oxyde d'aluminium. Ces différentes formes structurales sont en principe métastables, excepté l'hydrargillite ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), mais leur transformation est assez lente pour permettre la détermination de leur solubilité, que nous relevons

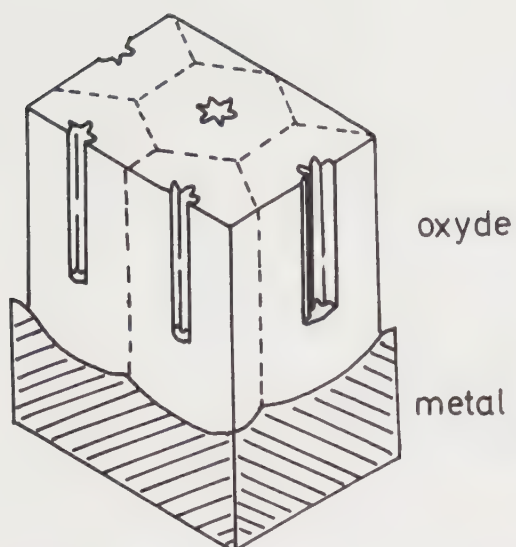


Fig. 2a. Modèle de structure d'un film d'oxyde formé à 120 V dans l'ac. phosphorique d'après Robinson et coll. (5).

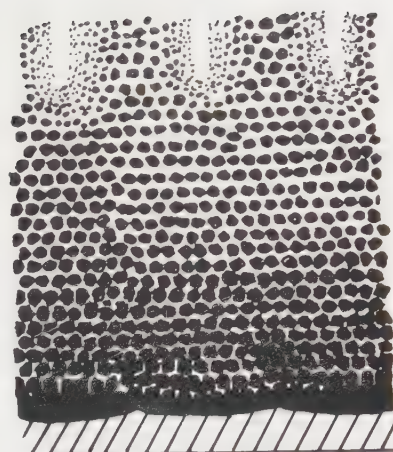


Fig. 2b. Modèle du gel colloïdal de structure d'un film anodique, d'après Michelson (7).

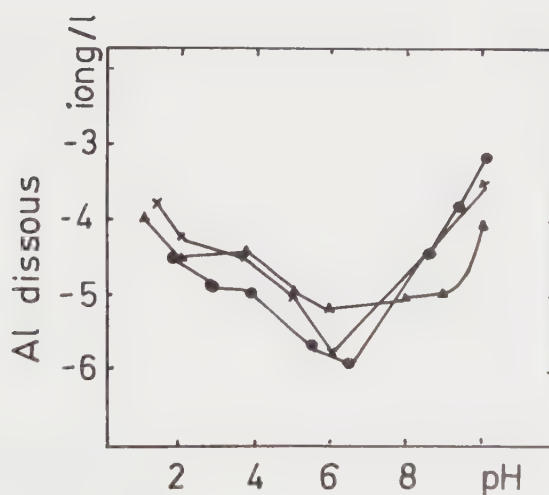


Fig. 3. Solubilité d'un film d'oxyde d'aluminium exposé pendant 24h dans des solutions de différents pH, contenant 0,1 N de chromate (Δ), de sulfates (x) ou de chlorures (o) (4).

dans le tableau ci-dessous, au pH 5,1 (minimum de solubilité) :

$\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe (gel)	$\log (\text{atg Al/l}) = -5,3$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	" " = -6,4
boehmite ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	" " = -7,0
bayerite ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	" " = -8,5
hydrargillite ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	" " = -9,2

Il est ainsi vraisemblable qu'en raison de la structure complexe de la couche passivante, des différences locales de solubilité existent dans le film et provoquent des dissolutions préférentielles en certains endroits, favorisant la formation de piqûres ou de pores (6).

D'autre part, la solubilité peut être augmentée en présence de certains ions complexants. Le travail de *Lorking et Mayne*, notamment, (4) rend compte de l'influence de toute une série d'anions sur la solubilité d'un film d'oxyde pratiquement anhydre, formé par anodisation dans une solution d'acide tartrique. Nous reportons (Fig. 3) certains de leurs résultats, obtenus en mettant un film d'oxyde en présence des solutions de chlorures, de sulfates et de chromates, de concentration 0,1 N. Nous voyons que l'effet des différents ions est assez proches. Les auteurs concluent que l'agressivité particulière des ions Cl^- vis-à-vis de l'aluminium, ne peut pas être justifiée à partir de différences de solubilité de l'oxyde superficiel.

1.2.4.- Conductivité.

C'est à la différence importante entre les bandes de valence et de conduction, 7 eV (8), qu'il faut attribuer les propriétés isolantes de

l'oxyde d'aluminium, dont la conductivité électronique mesurée à 800°C est de $10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (8, 9).

Dans le cas d'un film d'oxyde superficiel, la conductivité ionique est plus élevée que la conductivité électronique (16). Le passage du courant lors de l'anodisation, est donc essentiellement assuré par les ions, ce qui explique que l'oxygène n'est pas dégagé, même lorsque le métal est soumis à des tensions anodiques élevées (20 V). La séparation de la conductivité ionique et électronique a pu être faite par des mesures d'impédance en courant alternatif de fréquence variable, effectuées sur des échantillons d'aluminium anodisé. A basse fréquence (1000 cps), on détermine la somme des conductivités ioniques et électroniques, alors qu'à haute fréquence (100000 cps), on mesure uniquement la composante électronique. Des études de ce genre ont été effectuées sur l'aluminium par *Heine et Pryor* (10, 11), qui ont déterminé les résistivités de couches de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 240 Å, formées par anodisation dans une solution aqueuse de tartrate à 3%. Ils ont constaté une variation de résistivité avec l'épaisseur, déterminant trois parties principales : en allant de la surface du métal vers l'extérieur, la résistivité (mesurée à 1000 cps) augmente régulièrement dans une première zone, passant de $4 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ à 25 Å à $2 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ à 80 Å, puis reste constante dans une seconde zone de 100 Å, et rediminue ensuite dans une troisième, d'environ 60 Å, atteignant $5 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ vers l'interface oxyde-solution. L'augmentation de la conductivité aux abords du métal est due à un effet ionique et électronique, attribué à la présence d'un excès d'ions métalliques et à des électrons trappés dans les lacunes anioniques ; alors que la rediminution de la résistivité vers l'interface oxyde-solution est produite par les ions uniquement, notamment les OH^- qui, migrant à l'intérieur de l'oxyde sous l'effet du champ électrique, se substituent aux ions O^{2-} dans le réseau cristallin, créant des lacunes anioniques. La participation des anions au transport du courant, d'ailleurs,

est confirmée par les travaux de *Davies et coll.* (14) et *Brown et coll.* (91), qui étudient les phénomènes de transport lors de l'anodisation, en marquant la surface initiale au Xe^{125} . D'autre part, si l'on immerge l'aluminium anodisé dans une solution de chlorures, la résistivité de la première zone interne ($80 \text{ \AA}$) est in affectée, mais celle du reste de la couche ($160 \text{ \AA}$) diminue fortement. L'immersion dans une solution de sulfate par contre, ne change la conductivité ionique que dans une zone externe de $30 \text{ \AA}$; ce fait est représentatif de la pénétration profonde des ions chlorures par rapport aux sulfates.

Les études effectuées sur des films épais, formés par anodisation, sont difficilement transposables aux films minces, ce qui fait que les mécanismes de conduction des films passifs de faible épaisseur sont mal connus.

1.3.- Interfaces métal-oxyde-solution.

Les propriétés de l'interface (interphase) métal-film passivant-solution déterminent les conditions d'adsorption des ions agressifs, qui constitue la première étape de la rupture de passivité. Ainsi la connaissance de la valeur du potentiel de charge nulle (pcz) du métal, et aussi du film d'oxyde, dans la solution, serait très utile, car les anions ne peuvent être adsorbés si la tension de l'électrode est plus négative que cette valeur*. Les pcz de l'aluminium cités dans la littérature, sont de -0,4 et de -0,523 V (vs ENH) (67, 68). Il faut remarquer cependant, que, dans un processus de rupture de passivité, le pcz du film d'oxyde intervient également. Le pcz de Al_2O_3 n'est pas connu, mais les valeurs citées pour les pcz d'autres oxydes sont, dans la règle, plus positives que celles du métal correspondant, par exemple (69):

* La valeur du pcz dépend de la nature de la solution dans laquelle il a été déterminé. En effet, les anions adsorbés spécifiquement déplacent généralement le pcz vers des tensions plus négatives.

PbO_2 : +1,80 V et Pb : -0,65 V (vs ENH)

Fe passivé : +0,34 V et Fe : -0,4 V (vs ENH)

La comparaison du PbO_2 , excellent conducteur, avec Al_2O_3 , très mauvais conducteur électronique, n'est pas possible. En revanche, la couche d'oxyde sur le fer passivé peut présenter certaines analogies avec celle sur l'aluminium.

1.4.- Rôle des anions agressifs-rupture de passivité.

1.4.1.- Aspect général.

De nombreux auteurs (19-25) ont étudié l'action sur le comportement anodique des métaux des anions agressifs tels que Cl^- , Br^- , I^- , F^- , ClO_4^- , ou même, sur des métaux peu résistants à la corrosion, SO_4^{2-} , CH_3COO^- , NO_3^- . Tous ces anions ont la propriété de provoquer, sur un métal passivé, une rupture de passivité, suivie d'une corrosion par piqûres ce qui se traduit sur une courbe de polarisation par une brusque augmentation du courant anodique (Fig. 4). La rupture de passivité se produit à partir d'une valeur bien déterminée de la tension anodique, dépendant de la nature et de la concentration de l'anion, présent dans la solution, appelée "tension de rupture" ($E_{\text{rupt.}}$). La tension de rupture devient plus négative lorsque la concentration de l'anion agressif augmente, et parfois, elle peut se situer en-dessous de la tension de passivation, dans ce cas, le domaine de passivité est remplacé par celui de brillantage anodique (23). Si $E_{\text{rupt.}}$ est plus négative que E_{repos} , le métal se piqûre spontanément ; par contre, si $E_{\text{rupt.}}$ est plus élevée que E_{repos} , le métal reste passif et ne peut être dépassivé

que sous l'effet d'une tension extérieure ou par addition dans la solution, de certains systèmes red-ox. Pour un même électrolyte, $E_{rupt.}$ varie très largement en fonction de la nature du métal, et peut être considérée comme une mesure de sa résistance à la corrosion dans des conditions données, par exemple, en milieu neutre contenant des chlorures (1 N), elle vaut : -1,5 V (vs ENH) pour le magnésium, -0,5 V pour l'aluminium, +0,4 pour le zirconium, +0,2 à +0,5 V pour les aciers inoxydables, jusqu'à 10-15 V pour le titane.

1.4.2.- Aspect thermodynamique. . .

Vijh (3) examine la rupture de passivité sur la base des propriétés thermodynamiques des métaux et de leurs oxydes. Il groupe les métaux passifs en deux classes : d'une part, les métaux pouvant subir une piqûration naturelle (Al, Fe, acier), d'autre part, les métaux plus résistants à la corrosion (Ti, Ta, Mo), qui ne présentent pas ce phénomène en absence de polarisation extérieure. Les énergies de cohésion du métal (liaison métal - métal) et les énergies de réseau de l'oxyde (liaison ion métallique - ion oxyde) sont plus faibles pour le premier groupe que pour le deuxième. Si l'on considère, d'autre part, l'ion agressif Cl^- , on constate que les chlorocomplexes des métaux du second groupe sont plus stables que ceux du premier, ce qui aurait pour conséquence de diminuer l'activité des ions chlorures dans la solution.

1.4.3.- Signification de la tension de rupture.

Vermilyea (25) a cherché à calculer la tension de rupture à partir de considérations thermodynamiques, basées sur les différences d'enthalpie

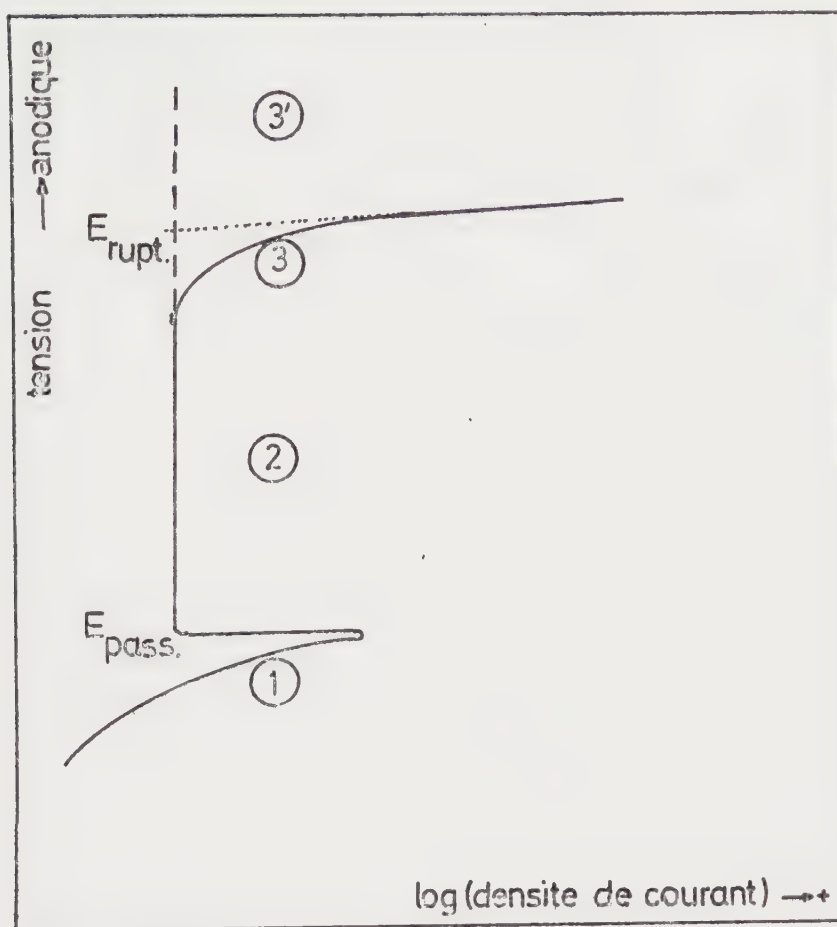


Fig. 4. Courbe de polarisation anodique d'un métal, 1 : dissolution active, 2 : passivité, 3 : rupture du film passivant ou 3' : épaissement de l'oxyde passivant.

libre des ions en solution selon leur distance de l'interface et à justifier son calcul. La tension (minimale) de rupture est ici définie comme la tension d'équilibre entre l'oxyde et le sel soluble du métal et de l'anion dépassivant. Cet équilibre est rendu possible par l'augmentation, souvent importante, de l'activité de l'anion dans les piqûres, augmentation due à la différence des potentiels de *Galvani* entre l'intérieur et l'extérieur de la piqûre. Il faut souligner, qu'en réalité, l'auteur admet une rupture préalable du film d'oxyde accompagnée d'une dissolution anodique du métal, de ce fait, son raisonnement se rapporte à une transition corrosion-répassivation et pas à celle passivité-dépassivation. Ceci, ajouté aux difficultés d'estimation de l'activité des différentes espèces ioniques au fond d'une piqûre, explique probablement les écarts, souvent importants, entre les tensions de rupture calculées et celles mesurées expérimentalement. Ainsi, pour l'aluminium *Vermilyea* calcule une tension de rupture de -0,8 V, dans une solution molaire de NaCl, alors que la valeur mesurée est d'environ -0,5 V.

Selon *Böhni et Uhlig (18)*, la rupture de passivité est déterminée par l'adsorption compétitive à l'interface métal passif-solution, des ions passivants (SO_4^{2-} , CrO_4^{2-}) et de l'oxygène d'une part, et des ions agressifs d'autre part. La tension de rupture correspondrait, dans ce cas, à la valeur anodique de la tension, à partir de laquelle la quantité des ions agressifs adsorbés devient suffisante pour promouvoir la piqûration.

1.4.4.- Mécanismes de la dépassivation.

Dans ses nombreuses publications (20-23), *Hoar* a proposé différents mécanismes de rupture de la couche passivante par les ions chlorures. Il suggère tout d'abord (23), que l'ion Cl^- pénètre dans la

couche d'oxyde en certains endroits de faible résistance, sous l'effet de la migration, et que cette contamination du film augmente localement la conductivité, ce qui provoque une dissolution anodique avec formation de piqûres. L'auteur propose également, la possibilité d'un échange entre les ions Cl^- adsorbés et les ions O^{2-} de l'oxyde, avec formation d'un chloro-complexe soluble, qui permet au cation Al^{+3} de l'oxyde de passer en solution. Cet échange n'aurait lieu que localement à la surface de l'oxyde, en des sites de forte adsorption de ions Cl^- , ce qui expliquerait la formation des piqûres.

Hoar a suggéré (20), d'autre part, un modèle "mécanique" de la rupture de passivité, basé sur les forces de répulsion électrostatiques existant entre les anions adsorbés. En effet, l'adsorption de particules chargées à la place des molécules d'eau contribue à abaisser considérablement la tension interfaciale, ce qui peut provoquer la formation de fissures dans la couche d'oxyde.

Si le mécanisme de formation initiale de la piqûre reste obscure en bien des points, celui de son approfondissement semble plus clair (28, 29). En effet, une fois commencée, la piqûration se poursuit d'elle-même par un mécanisme autocatalytique, dû à la diminution très importante du pH au fond de la piqûre, provenant de l'hydrolyse du cation Me^{+n} . Simultanément, l'augmentation locale du champ électrique (dû à la diminution d'épaisseur du film d'oxyde) accélère la migration des ions chlorures vers la surface du métal. La diffusion des anions vers le fond de la piqûre est également favorisée par l'augmentation de la concentration des cations métalliques, provenant de la dissolution active du métal en cet endroit.

2.- LES METHODES UTILISEES.

2.1.- Les courbes de polarisation potentiostatiques quasi-stationnaires.

Principe : Les courbes de polarisation potentiostatiques *quasi-stationnaires* sont obtenues en augmentant point par point la tension d'électrode dans le sens anodique, à partir de sa valeur au repos, la vitesse de progression étant constante (Fig. 5). Cette manière de procéder se rapproche le plus des conditions naturelles d'attaque anodique, p. ex. : lorsque la tension de l'électrode est augmentée en présence d'espèces oxydantes en solution (Cu^{+2} , Fe^{3+} , etc ...) (18). Cette méthode n'est réellement stationnaire que dans la mesure où la stabilisation du courant est complète. En fait, pour des sauts de tension de 5 mV toutes les 10 minutes, le courant obtenu après cette durée est pratiquement constant. La variation du courant et des tensions de passivation et de rupture en fonction de la vitesse de polarisation a été étudiée par plusieurs auteurs (34, 35, 36). Il a été montré, notamment, par Broli et Holtan (36), que les tensions de rupture obtenues par une méthode *quasi* stationnaire à 1 mV/min., sont comparables aux valeurs obtenues par une méthode tout à fait stationnaire.

Le courant à l'état passif est le courant stationnaire observé, avant la rupture de passivité, lors de la polarisation d'un métal passif à une tension plus anodique que la tension de repos. Lorsque le film formé possède une conductivité électronique très faible (comme dans le cas des films d'alumine), le courant observé provoque un épaissement de la couche d'oxyde superficiel, à condition cependant, que la formation de l'oxyde constitue la seule réaction anodique thermodynamiquement possible dans le domaine de tensions étudié.

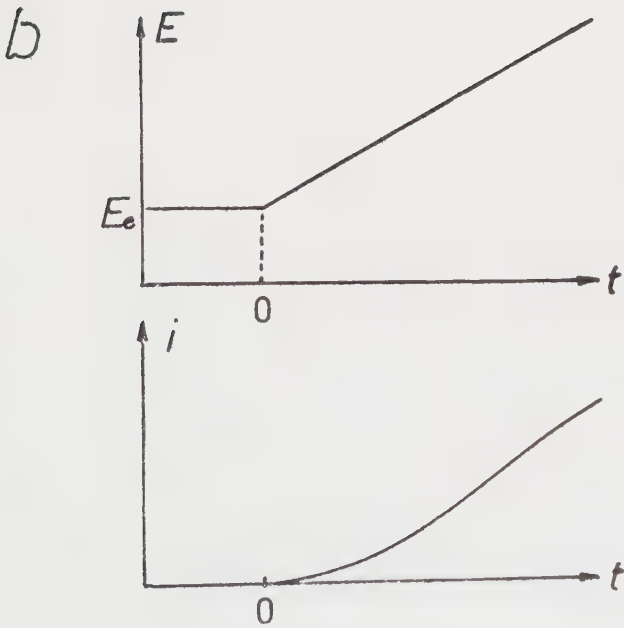
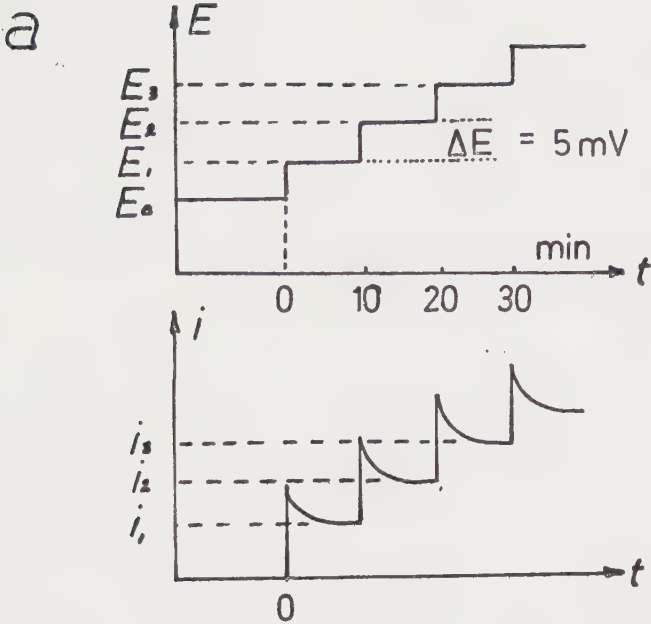


Fig. 5. Variation de la tension et du courant dans les méthodes potentiostatiques quasi-stationnaires (a) et potentiocinétiques (b).

Si l'oxyde obtenu forme une couche insoluble et non poreuse, le courant devrait, théoriquement, tendre asymptotiquement vers une valeur nulle, car la couche s'épaississant continuellement, le champ électrique et la vitesse de migration des ions diminuent. Pour une durée d'oxydation infinie, l'épaisseur de la couche serait infiniment grande et le courant mesuré infiniment petit. En fait, l'oxyde formé possède généralement une certaine solubilité, ce qui fait que le film atteint plus ou moins rapidement une épaisseur limite, résultant d'un équilibre entre les vitesses de dissolution et de formation de l'oxyde.

Pour des densités de courant très faibles (10^{-8} à 10^{-9} A/cm²), la conduction dans la couche d'oxyde n'est pas assurée uniquement par les ions, mais comporte une composante électronique due aux impuretés, aux fissures et aux défauts structuraux, ou, éventuellement, à l'effet tunnel, qui peut apparaître dans le cas de films minces soumis à des champs électriques élevés (45).

A des densités de courant plus élevées, la conduction est de nature essentiellement ionique. Dans ce cas, les courants sont reliés à la valeur du champ électrique par une relation empirique établie par *Gunterschulze et Betz* (46) :

$$i = A \exp B \epsilon \quad (I)$$

où A et B = constantes

$$\epsilon = \frac{\text{surtension imposée}}{\text{épaisseur du film}} = \text{champ électrique}$$

Cette équation n'est toutefois valable que pour la conduction sous des champs électriques importants ($> 10^6 - 10^7$ V/cm).

Applications : les courbes de polarisation potentiostatiques *quasi*-stationnaires nous ont permis de déterminer les tensions de rupture de l'aluminium raffiné et d'un alliage à 5% de zinc (AlZ5), dans des solutions de sulfate d'aluminium 1/3 M (pH = 3,3) contenant différents anions. Nous comparerons ainsi, l'effet des différents anions et de leurs concentrations sur les valeurs de la tension de rupture et du courant à l'état passif, pour l'aluminium pur et pour l'alliage au zinc.

2.2.- Courbes potentiocinétiques.

Principes : Les courbes potentiocinétiques sont obtenues en faisant varier la tension de manière continue, et en enregistrant le courant résultant. Cette méthode diffère de la précédente, en ce sens que, même à vitesse de balayage très lente, l'électrode n'atteint pas un état d'équilibre réel. Cela a été montré par plusieurs auteurs (34, 36) qui ont obtenu des résultats différents en opérant avec la même vitesse de polarisation, de manière potentiocinétique ou *quasi*-stationnaire.

Signification des mesures : La méthode est en fait une voltammétrie à balayage linéaire lent, ou moyennement rapide. Dans nos expériences le but recherché est d'obtenir des renseignements sur la cinétique de la dépassivation, par l'observation du déplacement de la tension de rupture avec la vitesse de balayage. Le sens et l'importance du déplacement nous fournissent des informations comparatives sur les vitesses de rupture des différents ions.

Applications : Nous avons effectué des courbes potentiocinétiques à différentes vitesses de polarisation 1, 5, 10, 20, 50, 100 et 200 mV/sec, sur l'aluminium raffiné, dans des solutions contenant différents anions,

et sur l'alliage AlZ5, en nous bornant, dans ce cas, aux vitesses les plus lentes (1 et 5 mV/sec). La comparaison de la forme des courbes, de la charge consommée jusqu'à la rupture et des tensions de rupture, feront l'objet de la discussion dans le chapitre 4.

2.3.- Détermination du courant de corrosion (méthode intentiostatique stationnaire).

Principe : Pour obtenir des mesures rapides de la vitesse de corrosion, nous avons utilisé la méthode développée par *Stern* (38, 39) pour le fer et reprise par *Downie et Goulding* (40) pour l'aluminium. Cette méthode consiste à imposer un courant cathodique constant, et à mesurer la tension stationnaire obtenue. Le courant est augmenté par paliers successifs progressant de manière logarithmique, et on établit ainsi une courbe $E = f(\log i)$. Par extrapolation de la pente de cette courbe (pente de *Tafel*) à la tension de corrosion ($= E_{\text{repos}}$ du métal dans la solution), on obtient le courant de corrosion (Fig. 6), défini comme égal au courant de dissolution du métal, lorsque les processus anodiques et cathodiques (dégagement de H_2) sont en équilibre.

Aspect théorique : En milieu acide désoxygéné, la réaction cathodique accompagnant l'oxydation anodique du métal est la réduction du proton. On observe, par exemple (40), que la tension de corrosion de l'aluminium varie avec le pH comme celle d'une électrode à hydrogène (0,059 V/pH). Nous pouvons donc considérer, dans ce cas, le métal se corrodant, comme une électrode à hydrogène polarisée à la tension de corrosion par le courant de corrosion. La relation entre le courant et la surtension pour le système :



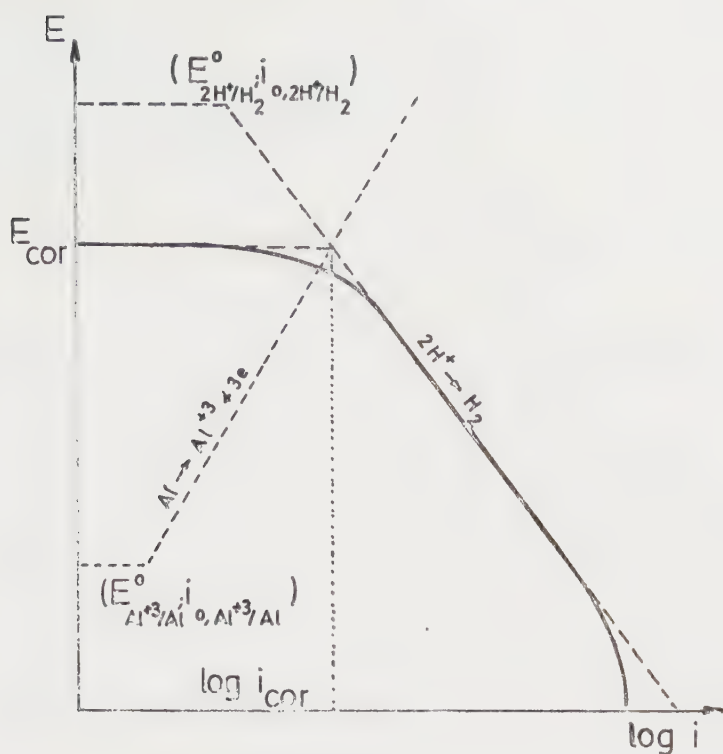


Fig. 6. Relation théorique entre la tension et le courant pour la réaction de réduction et de dissolution d'un métal se corrodant.

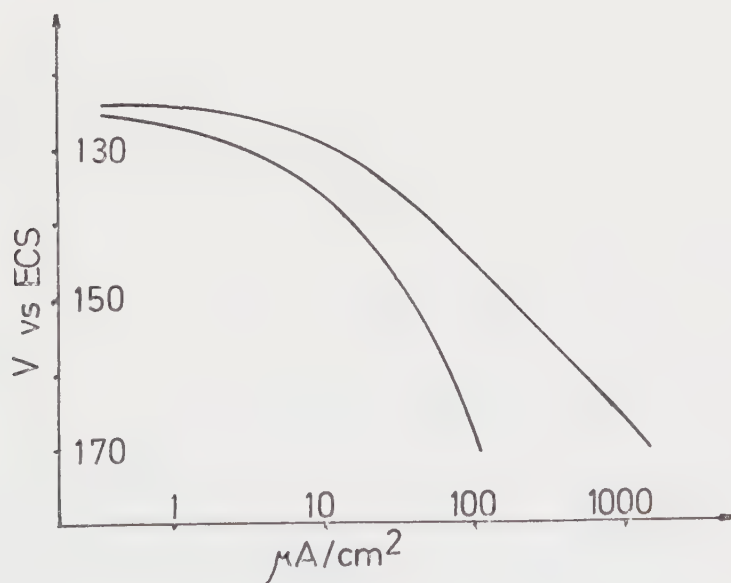


Fig. 7. Courbes intentiostatiques cathodiques effectuées sur l'alliage AlZ5 au pH 2,45 dans une solution tamponnée 1) : $AlCl_3$ 1/3 M + $NaCl$ 2 M et non tamponnée 2) : HCl $10^{-2,45}$ M + $NaCl$ 3 M.

peut être exprimée par l'équation de *Butler-Volmer*, simplifiée pour des surtensions importantes (48)

$$\vec{i}_R = i_{o,R} \exp (-\beta n F / RT) \quad (II)$$

$\vec{i}_R$ courant de réduction dû à la décharge du proton.

$i_{o,R}$ courant d'échange de la réaction (R).

η surtension par rapport à la tension d'équilibre du système (R).

β coefficient de transfert pour la réaction de dégagement d' H_2 (R).

n nombre d'électrons échangés dans la réaction (R).

F *Faraday* (= 96500 cb/eq).

R constante des gaz parfaits (= 8,31 Joules/ $^{\circ}K \cdot mole$).

T température absolue.

En exprimant cette équation (II) par rapport à la surtension, on obtient :

$$\eta_R = \frac{RT}{\beta n F} \ln (\vec{i}_R / i_{o,R}) \quad (III)$$

Nous pouvons écrire cette relation (III) sous la forme usuelle de l'équation de *Tafel* :

$$\eta_R = a + b_R \log i_R$$

ou :

$$\eta_R = b_R \log (\vec{i}_R / i_{o,R}) \quad (IV)$$

$$a = 2,3 (RT/\beta n F) \log i_{o,R}$$

$$b_R = -2,3 RT/\beta n F = \text{pente de } Tafel \text{ de la réaction R.}$$

De manière analogue, nous pourrions exprimer la surtension en fonction de la densité de courant pour la réaction d'oxydation anodique du métal :



par

$$\eta_{\text{Ox}} = b_{\text{Ox}} \log (\bar{i}_{\text{Ox}} / i_{\text{o,0x}})$$

$b_{\text{Ox}} = 2,3 \text{ RT} / (1-\beta)nF$ = pente de *Tafel* de la réaction d'oxydation anodique.

$\bar{i}_{\text{Ox}}$ courant d'oxydation correspondant au courant de corrosion à la tension au repos (appelée aussi tension de corrosion).

Les autres symboles ont la même signification que précédemment, mais pour la réaction Ox.

A l'état stationnaire (tension de corrosion) les 2 courants $\bar{i}_{\text{R}}$ et $\bar{i}_{\text{Ox}}$ sont de valeurs égales*

$$\bar{i}_{\text{Ox}} = \bar{i}_{\text{R}} = \bar{i}_{\text{corr}}$$

La tension de corrosion est exprimée par :

$$\eta_{\text{corr}} = E_{\text{R}}^0 - E_{\text{corr}} = b_{\text{R}} \log \frac{i_{\text{corr}}}{i_{\text{o,R}}} \quad (\text{V})$$

*Comme nous l'avons déjà mentionné (eq. 11), nous négligeons, dans ces équations, l'influence des réactions inverses, soit la réduction du cation Al^{+3} (i_{Ox}) et l'oxydation de l'hydrogène (i_{R}), ces courants étant négligeables à cause des surtensions importantes (quelques centaines de mV) à la tension de corrosion par rapport aux tensions d'équilibre des 2 systèmes.

Lorsque l'on impose un courant cathodique extérieur ($\vec{i}_x$), nettement plus grand que i_{corr}^* , la tension mesurée (E_x) est donnée par la relation (IV) :

$$\eta_R = E_R^0 - E_x = b_R \log \frac{\vec{i}_x}{i_{o,R}} \quad (\text{VI})$$

En soustrayant V et VI, on obtient l'expression suivante :

$$E_{\text{corr}} - E_x = b_R \log \frac{\vec{i}_x}{i_{\text{corr}}} \quad (\text{VII})$$

Si la linéarité de la fonction $E_x = f(\log \vec{i}_x)$ est vérifiée pratiquement, nous pouvons mesurer la pente de *Tafel* (b_R). Les paramètres $\vec{i}_x$ et E_x étant connus, nous obtenons la valeur de i_{corr} par application de l'équation VII.

Nous pouvons également opérer graphiquement en extrapolant la pente jusqu'à E_{corr} , ce qui nous donne directement i_{corr} en abscisse (Fig. 6).

Influence de la diffusion : Pour que les valeurs mesurées soient suffisamment précises, il faut que la droite de *Tafel* s'étende sur une échelle assez large de courant. Mais, à des densités de courant relativement importantes, la diffusion intervient dans la cinétique de la réaction en provoquant un gradient de concentration à l'électrode. La

* Pour un courant imposé (i_y) proche, ou plus petit que i_{corr} , le courant cathodique total traversant l'électrode est influencé par un courant spontané, résultant des réactions de corrosion, et n'est plus égal au courant imposé. L'équation VI n'est donc pas applicable aux valeurs de i_x proches de i_{corr} , et ne joue bien que pour des valeurs nettement plus élevées, pour lesquelles l'influence du courant spontané est négligeable.

valeur de la surtension, due à la polarisation de concentration peut être exprimée par la relation suivante :

$$\eta_D = 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{(i_L - \vec{i}_x)}{i_L} \quad (\text{VIII})$$

i_L = courant limite de diffusion.

Cette valeur η_D s'ajoute à la surtension de transfert et provoque une déviation de la linéarité de la courbe $E = f(\log i)$ (Fig. 6) dont l'équation devient :

$$\eta_T = \eta_R + \eta_D = b_R \log \frac{\vec{i}_x}{i_{0,R}} + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{(i_L - \vec{i}_x)}{i_L} \quad (\text{IX})$$

η_T = surtension totale.

Tant que $i_x \ll i_L$, la valeur de η_D est très petite et peut être négligée, l'équation VII est applicable sans correction. Pour des valeurs de $\vec{i}_x$ proches de i_L , la correction des mesures de surtensions est nécessaires.

Pour effectuer cette correction, la valeur de i_L peut être mesurée ou calculée approximativement à partir d'une formule dérivée de la première loi de *Fick* pour une diffusion linéaire :

$$i_L = \frac{nFD}{\delta} c^0 \quad (\text{X})$$

n nombre de charge de l'ion diffusant.

F cte de *Faraday*.

δ valeur moyenne de l'épaisseur de la couche de diffusion.

D coefficient de diffusion.

c^0 concentration de l'espèce réagissante au sein de la solution.

Dans nos conditions, pour la décharge du proton, nous pouvons estimer i_L de la façon suivante (conditions : pH 3,3 et température 25°C).

$$n = 1$$

$$\delta = 0,01 \text{ cm}$$

$$D = 9,31 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec} \text{ (42)}$$

$$c^0 = [H^+] = 10^{-3,2} \cdot 10^{-3} \text{ iong/cm}^3$$

Nous obtenons ;

$$i_L = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$$

Si cette valeur était vérifiée, nous ne pourrions pas poursuivre les mesures au-delà de 10^{-4} A/cm^2 , sans apporter un terme correctif à la surtension mesurée. En effet, à cette valeur du courant correspond une surtension de diffusion $\eta_D = -5 \text{ mV}$, ce qui est encore négligeable, vu le domaine de reproductibilité des mesures, mais ne peut être dépassé. Dans notre milieu, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ 1/3M}$, la présence d'une grande quantité d'ions Al^{3+} , agissant comme tampon (voir chapitre 3.2.-), modifie considérablement le problème.

Cet effet tampon résulte de l'équilibre (7) :



Nous pensons que la réaction XI est la source prépondérante de protons à cause de la forte concentration d'ions Al^{+++} (0,33 M) par rapport à la faible concentration de protons ($10^{-3,2} \text{ M}$). Il s'ensuit que la vitesse de la réaction cathodique à fort courant ne serait peut-être plus limitée par la diffusion des protons mais par la vitesse de la réaction chimique (XI) qui précède le transfert de charge. La cinétique de la réaction devient beaucoup plus complexe et impossible à traiter ici. Expérimentalement, nous avons montré l'influence des ions Al^{+++} en établissant 2 courbes $E = f(\log i)$, au même pH dans deux solutions dont l'une est tamponnée et l'autre non (Fig. 7). Nous

observons nettement qu'en présence d'ions Al^{+++} , la linéarité de la fonction $\eta = f(\log i)$ est vérifiée dans un plus large domaine de courant (jusqu'à plus de 10^{-3} A/cm²).

Signification de b : La cinétique de dégagement de H_2 sur des surfaces métalliques a été particulièrement bien étudiée. On trouve généralement des pentes de *Tafel* proches de 120 mV/décade (17). Lorsque la réaction de dégagement d'hydrogène a lieu sur des métaux partiellement recouverts d'oxyde (conducteur ionique ou semiconducteur), on obtient généralement des pentes de *Tafel* anormalement élevées, ne correspondant à aucun mécanisme habituel.

L'explication est basée sur l'existence, à l'intérieur de l'oxyde, d'une barrière énergétique d'activation que doivent surmonter les électrons. Une partie seulement de la surtension serait alors utilisée pour le transfert de charge (3, 18).

Application : Nous avons utilisé cette méthode pour déterminer les courants de corrosion de l'aluminium raffiné dans des solutions contenant différents anions, Cl^- , Br^- , ClO_4^- ou différents cations, Na^+ , Li^+ , Mg^{++} , tétrabutylammonium⁺, en concentrations variées.

2.4.- Méthode potentiostatique transitoire.

Principe : Cette méthode consiste à imposer une tension constante à l'électrode étudiée et à observer la variation du courant avec le temps (Fig. 8a). Dans notre cas, la tension est augmentée par sauts dans le sens anodique, le système évoluant vers de nouveaux états stationnaires, déterminés par l'épaisseur de la couche et par la densité de courant. L'établissement de cet état est assez lent du fait qu'il dépend de processus de diffusion dans un solide et de nucléation de l'oxyde.

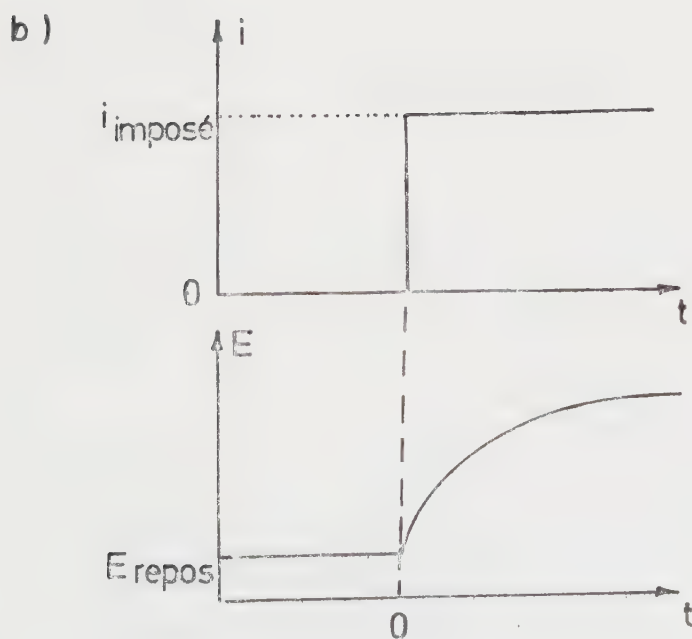
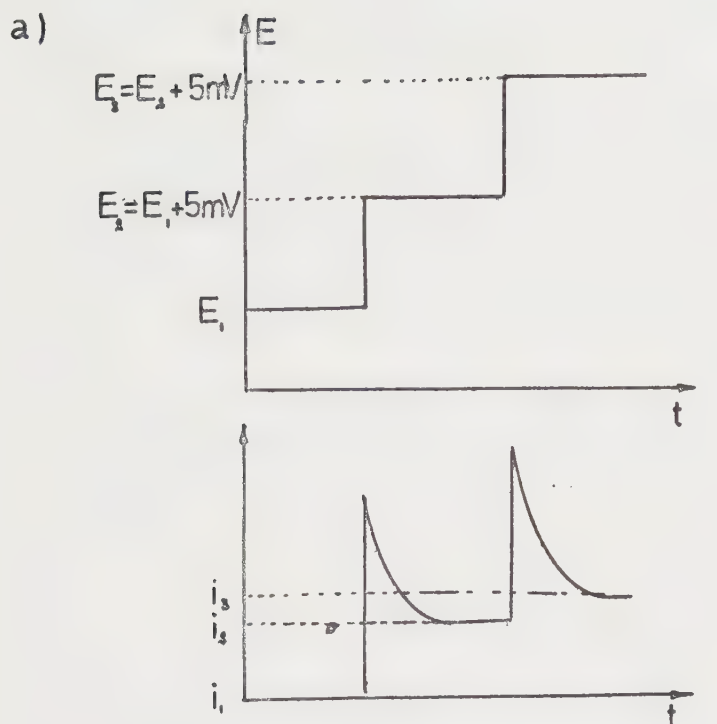


Fig. 8. Variation de la tension et du courant avec le temps dans la méthode potentiostatique transitoire a) et intentiostatique transitoire b).

Les temps de mesure seront de l'ordre de 1 à 10 minutes, ce qui nous permet d'effectuer les mesures *quasi*-stationnaires et transitoires au cours d'une même expérimentation.

Fonction théorique $i = f(t)$ à $n = \text{const.}$: Lorsque la réaction résultant de l'imposition d'une tension à l'électrode consiste en un simple transfert de charge, relativement rapide, la variation de i en fonction du temps suit une des deux relations suivantes :

- Pour les temps relativement longs, le courant est contrôlé par la diffusion en régime non-stationnaire et suit une décroissance parabolique :

$$i = nFC (D/\pi t)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{XII})$$

n = nombre de charge de l'ion diffusant.

C = concentration de l'espèce réagissant au sein de la solution.

D = coefficient de diffusion.

Si les conditions mentionnées ci-dessus sont satisfaisantes, on obtient, sur un graphique de $i = f(t^{\frac{1}{2}})$, une droite passant par l'origine, dont la pente permet de déterminer, si l'on connaît n , le coefficient de diffusion.

- Pour les temps courts et les petites surtensions, la vitesse de la réaction de transfert de charge intervient dans la cinétique et la fonction $i = f(t)$ est de la forme :

$$i = i^* (1 - 2\lambda t^{\frac{1}{2}}/\pi^{\frac{1}{2}}) \quad (\text{XIII})$$

i^* = courant cinétique.

λ = fonction complexe dépendant des paramètres de transfert de charge et de diffusion.

La droite obtenue en traçant $i = f(t^{\frac{1}{2}})$, permet de déterminer, en extrapolant à $t = 0$, le courant cinétique (i^*) qui, reporté en fonction de la surtension, nous donne le courant d'échange de la réaction (i_0), dont on peut déduire, par la suite, le coefficient de transfert.

Dans notre cas, l'imposition d'une tension plus anodique aboutit à la formation d'une couche solide d' Al_2O_3 , et limite l'application des équations cinétiques aux temps très courts.

Nucléation et épaissement du film d'oxyde : La cristallisation d'une couche procède initialement par la nucléation de premiers noyaux d'oxyde, sur des sites actifs de la surface, suivie de leur développement jusqu'à obtention d'un recouvrement complet. Si l'on suppose que la diffusion des espèces ioniques (ou molécules), vers les sites actifs, est suffisamment rapide, la cinétique devient un problème géométrique de croissance de la surface (S) des noyaux ($i = f(S)$), compliqué par le fait que le nombre des sites actifs peut s'accroître au cours du temps (nucléation progressive). Plusieurs types de relation $i = f(t)$ à $n = \text{const.}$ se rapportant à la formation d'un film solide, peuvent être obtenus en fonction du modèle de la cristallisation :

$i \propto t$ = cristallisation en 2 dimensions, nucléation instantanée.

$i \propto t^2$ = cristallisation en 2 dimensions, nucléation progressive.

$i \propto t^3$ = cristallisation en 3 dimensions, nucléation progressive.

Ces lois sont applicables aux temps courts, au début de la nucléation. Le problème se complique pour les temps plus importants du fait que le recouvrement progressif des noyaux diminue la vitesse d'accroissement de la surface. Traité théoriquement, cela se traduit par l'adjonction d'un terme exponentiel en t^2 ou t^3 aux deux premières fonctions précédentes ; la fonction $i = f(t)$ présente alors un maximum.

Dans notre cas, la formation de l'oxyde a lieu sur un film de plusieurs couches monomoléculaires, déjà existant. Le transport des ions à travers cette couche ne peut donc pas être négligé, surtout dans l'observation des phénomènes les plus lents précédant la stabilisation du courant.

Epaississement de la couche : En supposant que l'épaississement est fonction de la vitesse du transport des ions à travers le film, deux lois simples peuvent être appliquées aux cas limites suivants : champs électriques faibles et champs électriques élevés ($> 10^6 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Dans le premier cas, le flux d'ions (et par suite le courant et la vitesse d'épaississement (dx/dt)) est déterminé par le gradient de potentiel électrochimique ($\bar{\mu}$) qui, à tension constante, est uniquement fonction de l'épaisseur du film (x) :

$$\frac{d\bar{\mu}}{dx} \propto \frac{1}{x} \propto \frac{dx}{dt}$$

en intégrant : $x \propto t^{\frac{1}{2}}$

Si la totalité du courant est utilisée pour former la couche, l'épaisseur est reliée au courant par la formule de *Faraday* où :

$$i \propto x/t$$

donc :

$$i \propto t^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{XIV})$$

La loi parabolique peut être obtenue également par application de la première loi de *Fick* pour une diffusion linéaire, c'est donc un problème de diffusion simple.

Pour des champs électriques élevés (ϵ), le mouvement des ions est dû à la migration sous l'effet du champ, et la vitesse d'épaississement est une fonction exponentielle du champ ϵ :

$$\frac{dx}{dt} \propto \exp \epsilon$$

A tension constante (imposée),

$$\frac{dx}{dt} \propto \exp \frac{1}{x}$$

En réarrangeant et en intégrant :

$$\frac{1}{x} \propto \text{cte} - \log t \quad (\text{XV})$$

Nous obtenons une loi logarithmique inverse pour la variation de l'épaisseur en fonction du temps, dont on peut déduire une loi logarithmique pour la variation du courant en fonction du temps.

Ces différentes relations représentent dans nos conditions, des cas limites, dans la mesure où la couche d'oxyde n'est pas homogène, sa composition et sa structure variant avec l'épaisseur et avec la tension imposée.

Application de la méthode : Les sauts de tension imposés sont de 5 mV et les observations vont jusqu'à 10 min. Après cette durée, nous imposons une nouvelle variation de tension (5 mV) et observons la variation de i . L'évolution de la relation $i = f(t)$ en fonction de la tension de l'électrode fournit des informations sur les mécanismes de formation de la couche, entre la tension au repos et celle de rupture. Nous avons effectué ces observations dans différents milieux : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M seul ou avec adjonction de NaCl 1/10 M.

2.5.- La méthode intentiostatique transitoire.

2.5.1.- La méthode impulsionnelle.

Principe : Cette méthode consiste à imposer un courant instantané (const) et à suivre la variation de la tension de l'électrode au cours du temps (Fig. 8b, p.30).

Dans notre cas, la courbe $\eta = f(t)$ représente l'ensemble des phénomènes : chute ohmique, charge de capacité (double couche, oxyde), épaissement de la couche, rupture de passivité. Du fait que ces différents processus se succèdent dans le temps, il est possible, sur les différentes parties de la courbe, de tirer des renseignements sur la valeur de la capacité, sur la cinétique de croissance de la couche et sur celle de rupture.

Toutefois, l'analyse de ces différents phénomènes est souvent délicate et ne permet pas toujours des mesures très précises.

Pour les temps très courts la résolution des équations cinétiques donne une relation de la forme :

$$\eta = A + Bt^{\frac{1}{2}} - LC \quad (47) \quad (XVI)$$

A, B, L = constante.

C = capacité de l'électrode.

Cette équation est valable pour $t > 5 \cdot 10^{-5}$ sec et $\eta < 10$ mV ; en dehors de ces conditions, il n'est plus possible de séparer le facteur capacitif de celui de transfert. Il faut également que la vitesse de transfert de charge ne soit pas trop rapide ($\leq 0,3$ cm sec⁻¹).

Pratiquement, on observe, immédiatement après l'impulsion (10^{-11} sec), la chute ohmique, qui se traduit, sur la courbe $\eta = f(t)$, par une discontinuité. Par la suite la pente initiale de la courbe permet de déterminer la valeur de la capacité de l'électrode (double-couche et éventuellement film d'oxyde), par l'équation :

$$d\eta/dt = i/C \quad (\text{XVII})$$

Selon les cas, la fonction est pratiquement linéaire initialement, et la pente est facile à déterminer avec précision. La capacité mesurée correspond à une valeur globale et, dans nos conditions, résulte de la somme d'au moins deux capacités en série : la capacité de la double couche et celle du film d'oxyde. Après la charge de la capacité, la tension suit une loi théoriquement parabolique (eq. XVI), d'où nous pouvons tirer les valeurs des paramètres cinétiques.

Pour les temps longs, dans les conditions de nos essais, on n'obtient pas de paliers de diffusion dûs à l'épuisement de l'espèce électroactive au voisinage de la surface de l'électrode (chronopotentiométrie), puisque, dans ce cas, c'est le métal lui-même qui constitue l'espèce active et puisque sa concentration ne peut varier. La vitesse de la réaction est alors limitée par la diffusion des produits de la réaction (ions Al^{+3}) vers le sein de la solution.

Epaississement de la couche : Pour les temps longs et les tensions élevées, l'épaississement de la couche d'oxyde est contrôlé par la migration des ions dans le solide sous l'influence du champ électrique. On peut donc appliquer la fonction exponentielle déjà vue :

$$i = A \exp B\epsilon \quad (\text{I})$$

Dans le cas d'une méthode intentiostatique, le courant étant constant, le champ électrique ne change pas. Donc le rapport $E/x = \text{cte}$, ce

qui signifie que la variation de la tension en fonction du temps est proportionnelle à la vitesse d'épaississement ($dE/dt \propto dx/dt$).

Si tout le courant est utilisé pour former la couche, il est relié à l'épaisseur par la loi de *Faraday* et :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Mi}{\rho nF} \quad (\text{XVIII})$$

n = nombre de *Faraday* (F) nécessaire pour former une mole de l'oxyde de poids moléculaire M et de densité ρ .

Ainsi :

$$dE/dt = \epsilon (dx/dt) = \epsilon Mi/\rho nF = \text{const.} \quad (\text{XIX})$$

Dans ces conditions, $E = f(t)$ est une droite. Elle est souvent vérifiée approximativement pour des courants relativement forts (>1 mA/cm²), et pour des durées variant de quelques secondes à quelques minutes (45), ou même, dans certains cas, à quelques heures, comme par exemple, lors de la formation de films poreux sur l'aluminium (16).

Application : Cette méthode a été utilisée dans ce travail pour déterminer la capacité de la double couche, (et éventuellement celle du film d'oxyde) ainsi que les surtensions d'activation de la réaction anodique, par des enregistrements rapides (0,1 à 10 msec.). D'autre part, nous observons la cinétique de la rupture de passivité sur des enregistrements plus lents (0,1 à 20 sec). Les densités de courant utilisées varient de 0,1 à 25 mA/cm². Nous examinons également l'effet de différents anions (Cl^- , Br^- , ClO_4^-) dans la solution. Ces mesures ont été effectuées aux températures de 23,40 et 60°C.

2.5.2.- Méthode de l'interrupteur.

Principe : La méthode de l'interrupteur se base sur l'observation des phénomènes se passant après la coupure de courant, par l'enregistrement de la variation de la tension au cours du temps (Fig. 9). Dans la discussion, nous avons admis que le système était dans un état stationnaire avant la coupure du courant (au temps $t < 0$). C'est à dire que, dans des conditions intensitostatiques, la surtension précédant la coupure (η_{in}) est stable :

$$(d\eta/dt)_{t<0} = 0$$

Chute ohmique : Cette méthode est très souvent utilisée pour déterminer la chute ohmique dans un système électrochimique. En effet, lorsque le courant est interrompu rapidement (temps de coupure = 10^{-8} sec), la composante ohmique de la surtension disparaît immédiatement (10^{-11} sec). La tension enregistrée immédiatement après l'interruption du courant (10^{-6} sec), correspond à la valeur de la surtension à l'état stationnaire précédant la coupure, diminuée de la chute ohmique. En présence d'un film d'oxyde à la surface du métal, le système possède une composante capacitive en parallèle avec la résistance ohmique, qui ne disparaît alors que progressivement. Dans ce cas, il est très difficile de distinguer entre la variation de tension due à la polarisation des interfaces (oxyde-solution et métal-oxyde) et celle due à la chute ohmique à l'intérieur de l'oxyde, surtout lorsque les films superficiels sont minces ($< 1 \mu$) (64).

Capacité : Comme dans la méthode impulsionnelle, la capacité peut être déduite de la valeur de la pente initiale de la fonction $\eta = f(t)$. La pente est négative et correspond à l'équation suivante :

$$-(d\eta/dt)_{t=0} = i_{in}/C$$

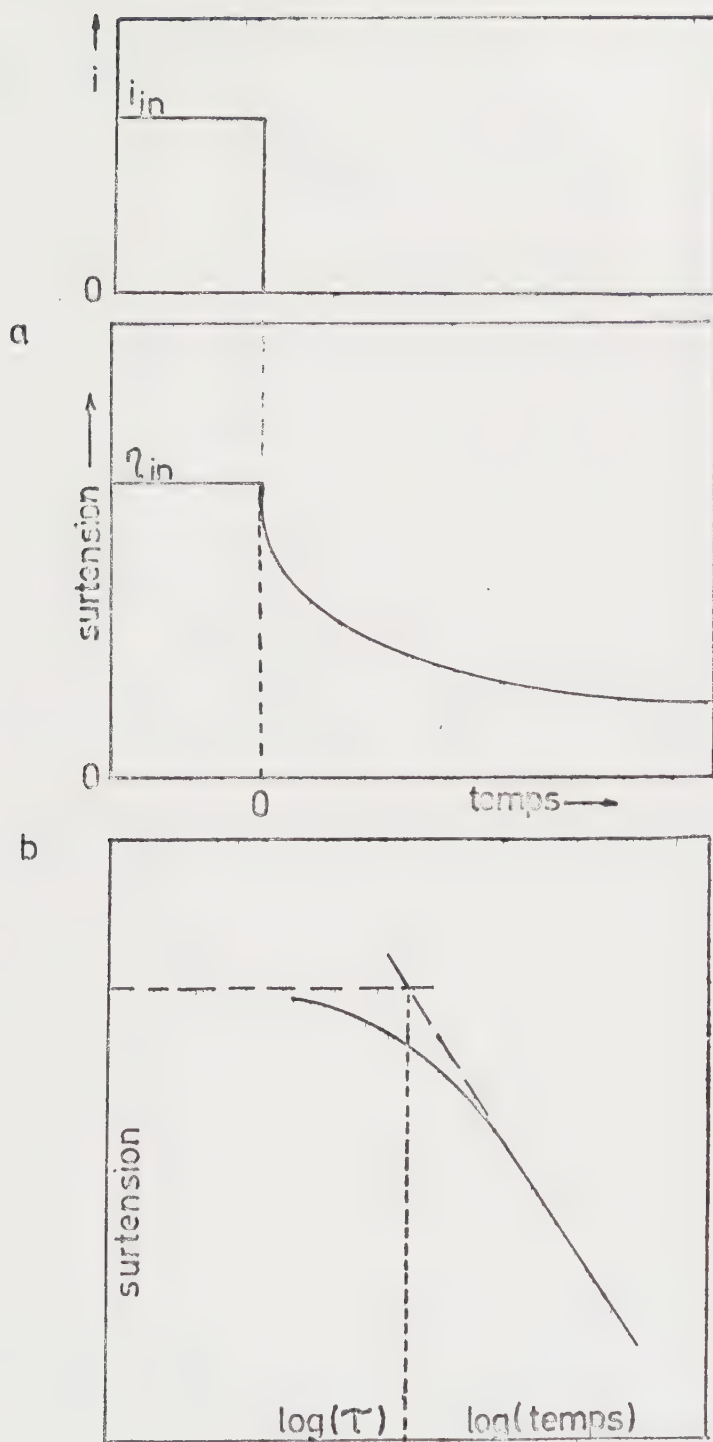


Fig. 9. Variation de la densité de courant imposée et de la surtension mesurée avec le temps a) et avec le logarithme du temps b) (Surtension η = tension de repos - tension mesurée).

d'où on tire :

$$C = i_{in} \cdot (-dt/d\eta) \quad (XVII)$$

où i_{in} est le courant stationnaire avant la coupure. En conduisant des expériences pour différentes tensions initiales, correspondant aux intensités imposées, nous pouvons obtenir les valeurs de la capacité en fonction de la tension. La mesure de la pente doit être faite pour des durées très courtes, qui dépendent des valeurs de la capacité. Ainsi, pour des capacités $> 10 \mu F/cm^2$, l'erreur sur la pente est plus petite que 10 mV/décade, si le temps de la mesure est de l'ordre de 1 μ sec. Dans le cas d'oxyde superficiel, la capacité étant beaucoup plus faible, la variation de la tension avec le temps est plus rapide et la mesure de la capacité moins précise.

Détermination de la pente de Tafel : L'analyse de la fonction décroissante $\eta = f(t)$, montre, pour des durées suffisantes, une relation logarithmique. Pour toutes les valeurs de temps à partir de $t = 0$, nous pouvons linéariser la fonction $\eta = f(t)$ par l'adjonction d'un terme empirique (τ), qui modifie la courbe expérimentale pour les valeurs faibles du temps (65, 66). La fonction obtenue est de la forme :

$$\eta = a - b_2 \log (t + \tau) \quad (XX)$$

a et b_2 sont des paramètres dépendant du système, analogues aux paramètres de la droite de Tafel, si la capacité de l'interface métal-solution est indépendante de la tension. Dans ces conditions, la pente (b_2) de la droite $\eta = f(\log t)$, ou $\eta = f(\log (t + \tau))$ pour des temps courts, représente directement la pente de Tafel (b_1), qui est donnée par la fonction $\eta = f(\log i)$.

Le paramètre τ est fonction du courant initial et de la capacité, il peut être déterminé pratiquement à partir de la courbe $\eta = f(\log t)$

par extrapolation de la pente à la valeur de la surtension initiale (Fig. 9, p. 39). Il rend compte de l'influence de la décharge de la capacité dans les premiers instants de la coupure et permet une mesure de cette capacité par la relation suivante :

$$\tau = \frac{C \cdot b_1}{i_{in}} \quad (XXI)$$

où i_{in} est le courant stationnaire avant la coupure et b_1 la pente de *Tafel*. Cette relation est valable si la loi de *Tafel* est vérifiée dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire si la vitesse de la réaction électrochimique est déterminée par la réaction de transfert de charge uniquement.

Par la suite, nous pouvons établir des courbes $E = f(\log(t + \tau))$ pour différentes valeurs de tensions initiales stationnaires. Si les valeurs de τ sont correctes, ces courbes se confondent.

Applications : Dans le cas de Al, la présence à la surface du métal d'un film d'oxyde, ne rend pas possible la détermination de la chute ohmique. Par contre, la mesure de la capacité a pu être conduite dans des milieux variés, à partir de différentes valeurs de surtensions d'activation, dans le but d'obtenir des renseignements complémentaires à la méthode impulsionnelle.

2.6.- La spectroscopie d'émission électronique induite.

Il ne s'agit pas ici de développer la technique de la spectroscopie de photoélectrons, n'ayant utilisé cette méthode que dans un but analytique. Nous nous bornerons à exposer en bref le principe de la méthode et son application à nos conditions.

Principe : Cette méthode consiste à mesurer avec suffisamment de précision les niveaux d'énergie des électrons internes d'un atome pour pouvoir déceler les variations dues aux liaisons auxquelles participe cet atome. On soumet la substance à un rayonnement X incident et on examine le spectre des énergies cinétiques des photo-électrons émis par la substance. La position énergétique du pic d'émission électronique induite, correspondant à un électron interne d'un atome, est légèrement déplacée suivant la nature des liaisons de cet atome, et permet d'identifier, non seulement l'atome, mais aussi le composé dans lequel il est engagé, selon l'importance et le sens de ce déplacement (92, 93, 94).

Applications : Cette méthode est particulièrement appropriée à l'étude des surfaces, la profondeur maximum d'émission des photo-électrons étant d'environ 20-30 Å. Les renseignements ainsi obtenus concernent l'épaisseur de la couche et sa composition globale. L'étude a été faite en fonction de la tension d'électrode à laquelle l'échantillon fut soumis et en fonction de la concentration des ions agressifs en solution. Ces mesures ne peuvent s'effectuer *in situ* et l'échantillon, après avoir été soumis aux divers traitements, doit être sorti de la solution, lavé à l'eau bidistillée et séché sous vide pendant 15 h, avant de procéder à l'analyse, ce qui modifie certainement le degré d'hydratation et de cristallisation de la couche d'oxyde.

Il faut noter, que, si cette méthode est très intéressante pour l'analyse qualitative, elle n'est que peu précise en ce qui concerne l'analyse quantitative (20-30%) (84). Nous estimons néanmoins que, nos résultats quantitatifs étant bien reproductibles, ils sont tout à fait valables comparativement les uns aux autres, et que les variations de concentration des ions dans la couche d'oxyde peuvent être mesurées à $\pm 5\%$ (dispersion des résultats).

3.- CONDITIONS EXPERIMENTALES.

3.1.- Cellule d'essais.

La cellule utilisée, d'un volume de 150 cc, comporte 3 électrodes (Fig. 10, p. 44), une électrode de travail en aluminium pur ou en alliage d'Al, placée au centre (surface utile de 2 cm²), une contre-électrode cylindrique en platine (20 cm²) et une électrode de référence, reliée par un capillaire jusqu'au voisinage immédiat de l'électrode de travail.

Les électrodes de référence utilisées sont au calomel saturé ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$) et au sulfate mercurieux dans une solution de Na_2SO_4 1 M ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}$) ; toutes les valeurs de tension seront rapportées à l'électrode au calomel saturé (0,245 V vs ENH). La cellule est munie d'un dispositif permettant au gaz (N_2) soit de barboter dans la solution pour la désoxygéner, soit de passer au-dessus afin d'éviter toute agitation.

3.2.- Solutions.

Les différentes solutions utilisées sont obtenues par adjonction de sels de sodium (NaCl , NaBr , NaI , NaClO_4 , NaClO_3) à une solution de base de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M, d'un pH de 3,3. Tous les réactifs sont de pureté "proanal" (Merck) ou "puriss" (Fluka) et l'eau utilisée est bidistillée.

Nous avons choisi le sulfate d'aluminium comme solution de base, en raison de son pouvoir tampon dû à l'équilibre suivant (7) :

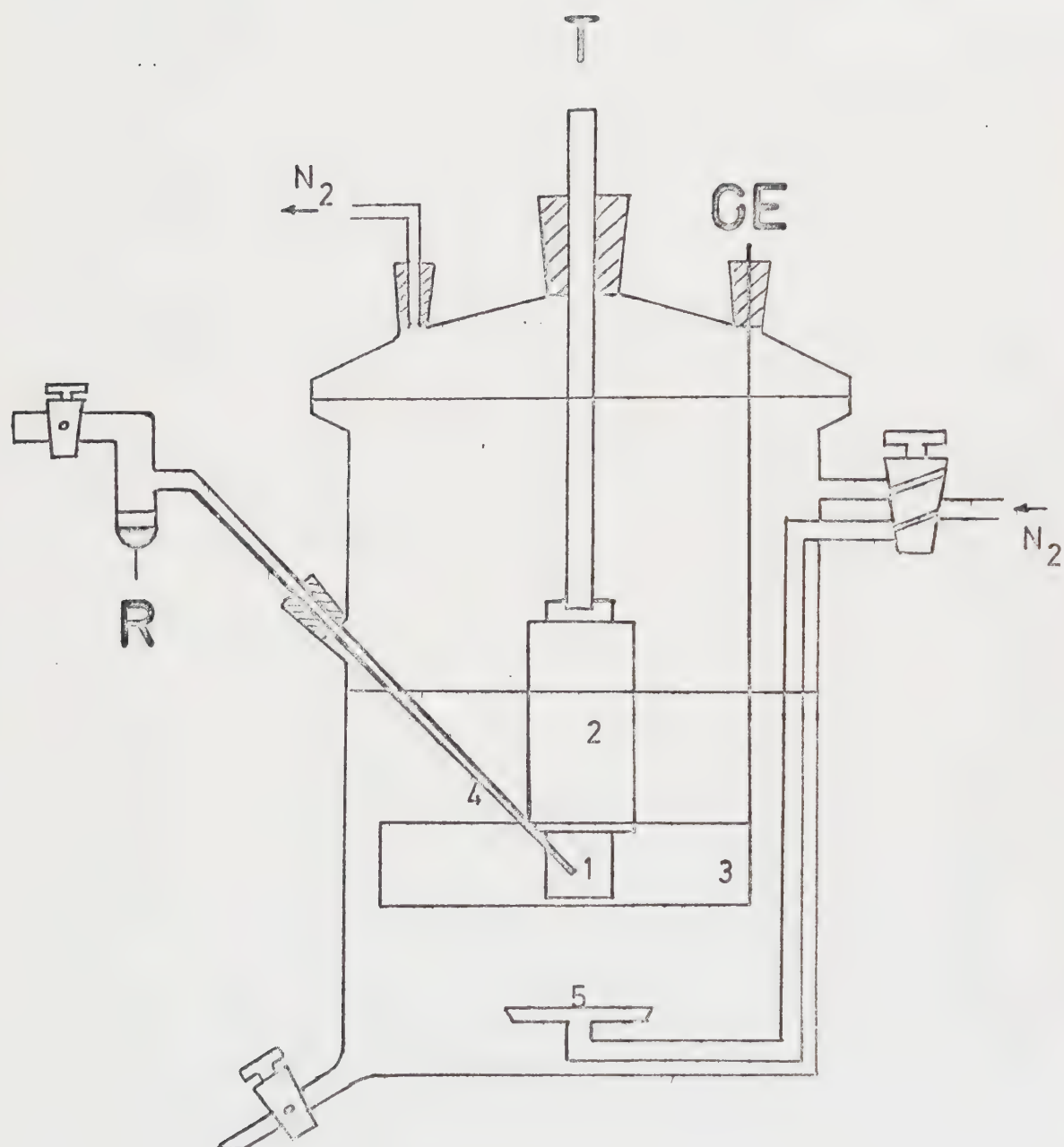
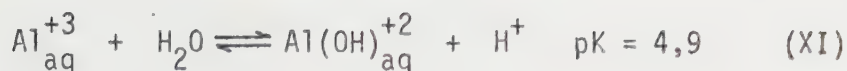


Fig. 10. Cellule utilisée (échelle 1:1)

T = électrode de travail, CE = contre-électrode ;
 R = référence ; 1 = échantillon d'Al ;
 2 = cache en téflon ; 3 = contre-électrode
 cylindrique en Pt ; 4 = capillaire ; 5 = fritte.



Ce qui, dans nos conditions de concentration ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M) et en appliquant la formule des acides faibles, donne une valeur théorique de pH de 2,8. Le pH obtenu pratiquement est de 3,3 (la différence entre la valeur pratique et théorique peut être due au fait que la solution est concentrée et à l'influence des ions SO_4^{-2}). De toute façon, l'effet tampon réalisé est considéré comme suffisant dans la mesure où les variations de l'activité des ions Al^{+3} ou H^+ , produites au voisinage de l'électrode par le passage du courant, sont assez faibles et influencent peu l'équilibre $\text{Al}^{+3}/\text{Al}(\text{OH})^{+2}$. La capacité tampon d'un tel système est moyenne ($K = 0,036$ calculé par la formule de *Van Slyke*) (70).

Les ions sulfates, de l'avis de plusieurs auteurs (48), n'affectent que peu le comportement électrochimique de l'aluminium, n'étant ni agressifs, ni particulièrement passivants.

3.3.- Echantillons.

On a utilisé l'aluminium pur (Raffinal I), fourni par Alusuisse SA (99,9973 d'Al avec moins de 8 ppm de Fe et 5 ppm de Cu), et l'alliage à 5% de zinc (AlZ5), préparé à partir de Raffinal et de Zn pur (99,99). Les échantillons se présentent sous forme de plaques laminées de 1 mm d'épaisseur, coupées aux dimensions de 1 x 5 cm, puis polies sur papier émeri de plus en plus fin (600). Nous n'effectuons pas de polissage électrolytique pour éviter une attaque différentielle entre l'alliage et le métal pur. Les échantillons sont ensuite rincés soigneusement à l'eau bidistillée, insérés dans un cache en Teflon de manière à laisser une surface de travail de 2 cm², et placés dans la solution, préalablement désoxygénée pendant 3 heures par barbotage d'azote purifié.

Ils y sont ensuite maintenus pendant 15 h, durée nécessaire à l'obtention d'une tension au repos stable.

Nous avons obtenu ainsi des tensions de corrosion (= tension au repos après 15 h) bien reproductibles : $\pm 0,01$ V dans les cas les moins bons (alliage et forte concentration en anions) et $\pm 0,005$ V dans les cas les meilleurs (métal pur et faible concentration d'anions). Pendant toute la durée de l'expérience, on maintient un faible courant d'azote au-dessus de la solution.

3.4.- Appareils.

- Potentiostats.

Pour les mesures potentiostatiques *quasi*-stationnaires et transitoires :

- Potentiostat Wenking 68 FR 0,5.
- Pilote pas à pas Wenking SMP 69.

Pour les mesures intentiostatiques et potentiocinétiques :

- Potentiostat Amel 551.
- Générateur de fonctions Amel 565.

- Appareils de mesure.

- Voltmètre Wenking PPT 70 à haute impédance d'entrée ($10^{12} \Omega$) avec compensation.
- Voltmètre Digital Philips PM 2422.
- Enregistreur potentiométrique Sefram Servotrace, à temps de montée rapide (0,3 sec).
- Enregistreur X-Y Hewlett-Packard 135.
- Oscilloscope Tektronix 5103 N.

- Spectroscopie d'émission électronique induite.

- Spectrophotomètre Varian IEE 15.

4.- RESULTATS ET DISCUSSION.

4.1.- Investigations sur la couche au repos.

4.1.1.- Tensions de corrosion.

Les tensions de corrosion sont mesurées 15 h après avoir introduit l'échantillon dans la solution désaérée. Le temps nécessaire à la stabilisation de la tension varie suivant les conditions : il est plus court pour l'alliage et les fortes concentrations d'ions chlorures, que pour l'aluminium raffiné et les solutions peu agressives. Par exemple, dans une solution contenant 0,1 M de Cl^- , la tension, tout d'abord de -1,05 V, atteint -1,20 V après 6 h et reste stable (au moins 48 h). La tension de corrosion mesurée est une tension mixte résultant de l'équilibre entre la réaction de dissolution anodique ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{+3} + 3 \text{e}$) et celle de réduction des protons ($3 \text{H}^+ + 3 \text{e} \rightarrow 3/2 \text{H}_2$) (Fig. 6, p. 23). Les tensions d'équilibre de ces deux réactions dans nos conditions ($\text{pH} = 3,3$ et $\text{C}_{\text{Al}^{+3}} = 2/3 \text{ M}$) sont (59) :

$$\text{dissolution} : E_{\text{Al}/\text{Al}^{+3}} = E_{\text{Al}/\text{Al}^{+3}}^0 + 0,059 \log C_{\text{Al}^{+3}} = -1,680 \text{ V (vs ENH)}$$

$$\text{réduction} : E_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = E_{\text{H}_2/2\text{H}^+}^0 - 0,059 \text{ pH} = -0,195 \text{ V (vs ENH)}$$

Dans notre travail, toutes les tensions sont rapportées à celle de l'électrode au calomel saturé (ECS), dont la valeur est de +0,245 V (vs ENH).

Donc :

$$E_{Al/Al^{+3}} = -1,925 \quad (\text{vs ECS})$$

$$E_{H_2/2H^+} = -0,440 \quad (\text{vs ECS})$$

Dans des conditions idéales (grande pureté de l'électrolyte et du métal pour éviter d'autres réactions parallèles), si la tension de corrosion est proche de la tension d'équilibre de la réaction de dissolution anodique, la corrosion est sous contrôle cathodique, et inversement.

Dans notre cas, les surtensions anodiques et cathodiques (relatives aux réactions locales de corrosion) sont sensiblement de même valeur ($\eta = 0,70$ V), la tension de corrosion (Tableau 1) étant équidistante des tensions d'équilibre des réactions locales de corrosion. Ces mesures de tension de corrosion sont utiles dans la mesure où elles constituent un critère de reproductibilité de l'état de surface, mais elles ne renseignent pas sur la vitesse de corrosion.

Nous remarquons dans le tableau 1, p. 49, que les tensions de corrosion de l'alliage sont moins négatives que celles du métal pur, peut-être à cause de l'intervention du couple Zn/Zn^{+2} ($E_{Zn/Zn^{+2}}^0 = 1,006$ V vs ECS), plus noble que Al/Al^{+3} .

Les différents anions n'ont une influence qu'à forte concentration, mais la variation reste faible et ne paraît pas significative. Quelques valeurs particulières et peu reproductibles sont données par les ions I^- en fortes concentrations, dues certainement à l'oxydation partielle de I^- par l'oxygène contenu dans la solution avant qu'elle soit déaérée.

	Solution de base $(Al_2(SO_4)_3 \text{ } 1/3 \text{ M})$				
1	-1,20				
2	-1,18				
	Additions 0,01 M				
	Cl^-	ClO_3^-	ClO_4^-	Br^-	I^-
1	-1,20	-1,14	-1,20	-1,20	-1,20
2	-1,17	-	-1,16	-1,16	-
	Additions 0,1 M				
1	-1,20	-1,20	-1,20	-1,19	-1,20
2	-1,17	-	-1,17	-1,16	-1,12
	Additions 1 M				
1	-1,18	-1,19	-1,16	-1,18	-1,18
2	-1,16	-1,06	-1,15	-1,13	-1,00

Tableau 1. Tensions de corrosion de l'aluminium raffiné (1) et de l'alliage AlZ5 (2) mesurées dans une solution de base de $Al_2(SO_4)_3 \text{ } 1/3 \text{ M}$ avec différentes additions de sels de sodium. Valeurs données en V (vs ECS).

4.1.2.- Courants de corrosion.

Les courants de corrosion ont été déterminés par deux méthodes différentes : perte en poids et courbes de polarisation cathodiques. La mesure des pertes en poids a porté sur des échantillons de 2 cm², immergés dans les solutions pendant 175 jours à température ambiante (23±1°C). Avant la pesée, les échantillons sont décapés dans une solution à 80°C, contenant 5% d'acide phosphorique et 2% d'oxyde chromique, permettant de dissoudre Al₂O₃ présent à la surface. Les pertes en poids, qui sont de l'ordre de 1 mdd (mg/dm² · jour), sont transformées en courants de corrosion en utilisant la formule de *Faraday* :

$$i_{\text{cor}} = \frac{p \cdot n \cdot F}{M \cdot t \cdot S} \cdot 10^3 \quad (\text{XXII})$$

i_{cor} = courant de corrosion [μA·cm⁻²] ; p = perte en poids [mg] ;
 n = nombre de charge de Al⁺³ ($n = 3$) ; M = masse moléculaire de Al ;
 t = temps [sec] ; S = surface de l'échantillon [cm²] ;
 F = *Faraday* (= 96500 Cb/éq).

Nous avons déjà exposé le principe de la méthode intentiostatique (2.3.-).

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont réunis dans le tableau 2, p. 51. Les valeurs citées sont des moyennes entre 2 ou 3 résultats, la reproductibilité des mesures étant de l'ordre de 20%.

Les résultats obtenus par les deux méthodes concordent et prouvent que la méthode intentiostatique fournit des prévisions raisonnables concernant la vitesse de corrosion. Les résultats obtenus par perte en poids semblent montrer un effet inverse de

	Solution de base	NaCl			NaClO ₄ 0,1 M	NaBr 0,1 M	LiCl 0,1 M	MgSO ₄ 0,1 M + NaCl 0,1 M	NaCl 0,1 M + a) 10 ⁻² M
		1 M	0,1 M	0,01 M					
1	2,5	2,6	2,8	3,4	2,8	3,0	-	-	-
2			3,0	-	2,8	-		3,0	3,0

a) = tétrabutylammonium

Tableau 2. Courants de corrosion ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) de l'aluminium pur mesurés par perte en poids 1), et par la méthode intentiostatique cathodique 2), dans une solution de base de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M avec différentes additions.

la concentration en ions chlorure sur la vitesse de corrosion, mais cet effet est faible et les mesures n'ayant pas été répétées systématiquement, nous ne pouvons être très affirmatifs sur ce point.

Les valeurs des pentes de *Tafel* obtenues pour la réaction de dégagement de H_2 sont élevées, $0,16 \pm 0,01$ V par décade (Fig. 11, p. 52), et correspondent assez bien à celles citées par *Downie et al.* (51) ou d'autres auteurs (72, 73, 74). Dans le cas de l'alliage AlZ5, elles sont encore plus importantes, $0,19 \pm 0,01$ V par décade.

La signification de ces pentes de *Tafel* "anormalement" élevées a été discutée au chapitre 2.3.- et attribuée à la barrière énergétique supplémentaire due à la présence du film d'oxyde à la surface du métal. L'extrapolation de la partie rectiligne de la courbe à la tension d'équilibre de l'électrode à hydrogène ($E_{H_2/2H^+} = -0,44$ V vs SCE), donne un courant d'échange (i_0) de l'ordre de 10^{-10} - 10^{-11} A.cm⁻², comparable à la valeur citée par *Uhlig* (76), caractéristique d'une réaction très lente et propre aux métaux mauvais catalyseurs de la réaction de dégagement d'hydrogène : Cd, Mn, Tl, Pb, Hg (17). Cependant, la valeur du courant d'échange n'est pas très sûre, car elle peut, en effet, être faussée par la présence d'un film d'oxyde à la surface du métal. Nous citerons à ce propos, les mesures de *Vijh* (75), sur une électrode d'aluminium fraîchement décapée, en milieu acide, qui obtient des pentes de 0,11 à 0,12 V/décade, ainsi que des courants d'échange de 10^{-8} A.cm⁻² env., et celles de *Uhlig* (76), qui cite des valeurs de b et i_0 , de 0,10 V et 10^{-10} A.cm⁻² respectivement.

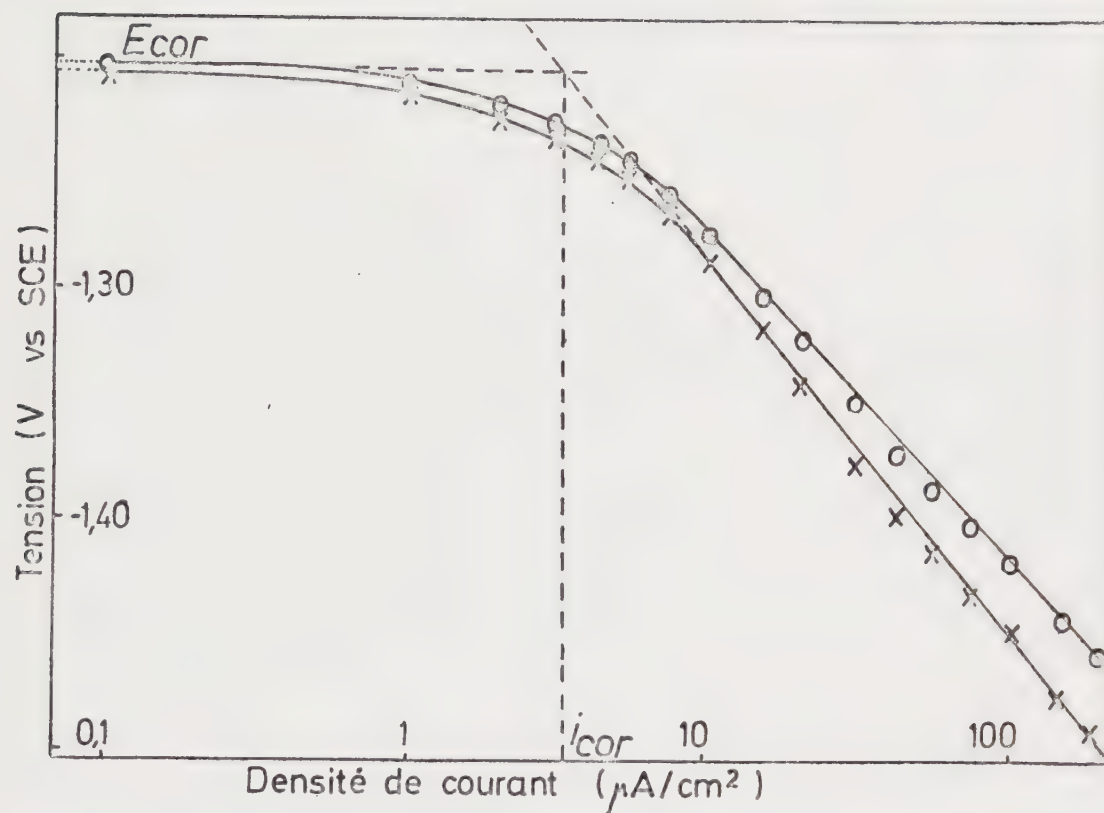


Fig. 11. Courbes intentiostatiques établies sur l'aluminium raffiné dans une solution de base de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M avec NaCl 0,1 M (o) ou NaClO_4 0,1 M (x), pente $b \approx 0,16$ et $i_{\text{corr}} \approx 3 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

4.1.3.- Capacités.

Comme nous l'avons déjà écrit (2.5-), les capacités de l'électrode d'aluminium sont déterminées à partir d'impulsions intentiostatiques par mesure de la pente initiale de la courbe $E = f(t)$ (Fig. 12, 13, 14, p. 55). Par cette méthode, nous ne pouvons obtenir des valeurs très précises, comme le montre une certaine dispersion des résultats (Fig. 15, p. 56), qui fournissent néanmoins une bonne estimation de l'ordre de grandeur de la capacité de l'électrode. Les résultats obtenus varient de 40 à 60 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, mais ne sont influencés de manière systématique, ni par la nature, ni par la concentration des différents anions, ni par la variation de la densité de courant imposée (Fig. 15, p 56). L'interprétation des valeurs expérimentales de la capacité dans le cas d'une électrode recouverte par un film d'oxyde, constitue un problème délicat dans la mesure où l'interphase métal-oxyde-solution comporte au moins deux capacités en série : celle de la couche d'oxyde (C_{ox}) et celle de la double couche ($C_{\text{d.c.}}$). La capacité globale mesurée (C_t), reliée aux valeurs de C_{ox} et $C_{\text{d.c.}}$ par l'équation :

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_{\text{ox}}} + \frac{1}{C_{\text{d.c.}}} \quad (\text{XXIII})$$

sera déterminée (dans le cas d'une forte différence entre C_{ox} et $C_{\text{d.c.}}$) par la capacité la plus faible. Etant donné que généralement $C_{\text{ox}} \ll C_{\text{d.c.}}$, la capacité mesurée pour une électrode comportant un film d'oxyde, sera pratiquement égale à celle du film, ($C_t \approx C_{\text{ox}}$) et la capacité de la couche double sera masquée. Ainsi, par exemple, dans le cas des films d'oxyde obtenus par anodisation de l'aluminium, les capacités mesurées sont inférieures à 2 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ (52, 55, 71).

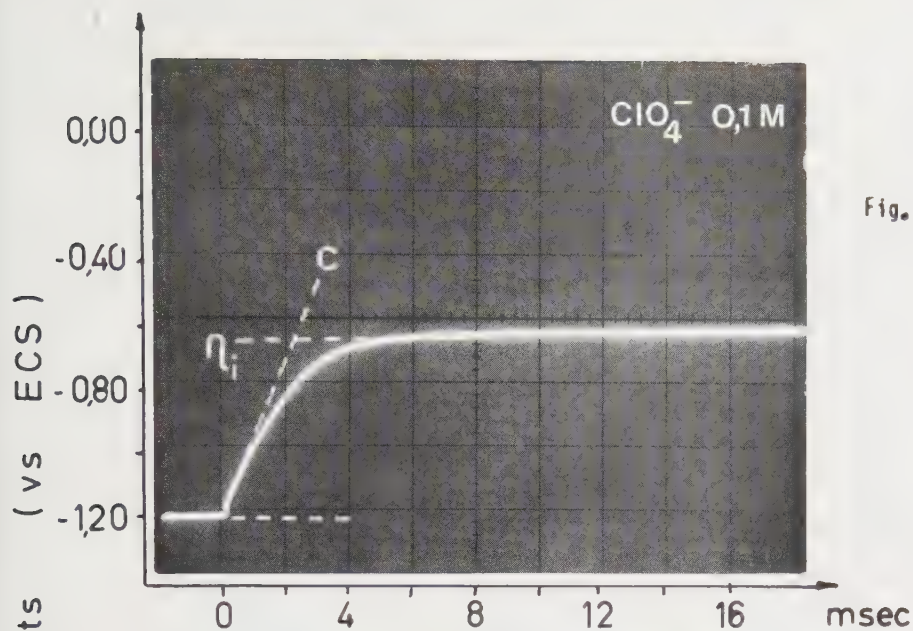


Fig. 12. Impulsion potentiostatique de 25 mA/cm^2 effectuée sur Al pur, dans une solution de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M contenant NaClO_4 0,1 M.

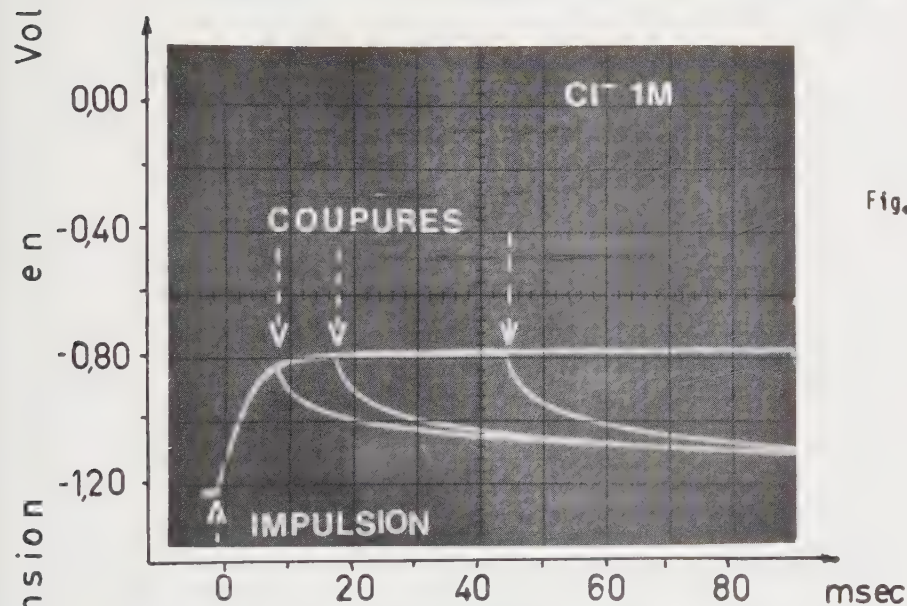


Fig. 13. Impulsion potentiostatique de 5 mA/cm^2 , de différentes durées (10, 20 et 50 msec.), effectuées sur Al pur dans une solution de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M contenant NaCl 1 M.

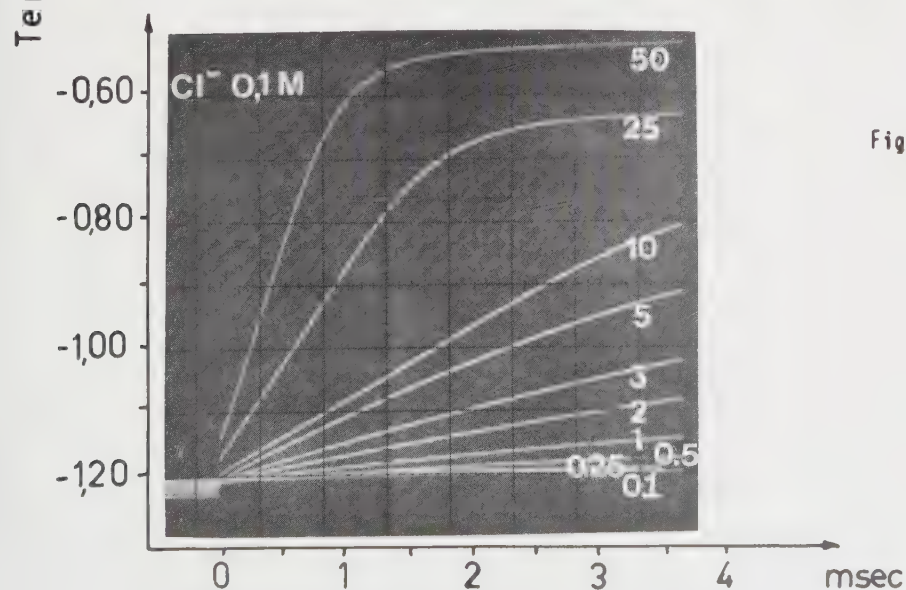


Fig. 14. Impulsions potentiostatiques à différents courants (0,1 à 50 mA/cm^2) sur Al pur dans une solution de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M contenant NaCl 0,1 M.

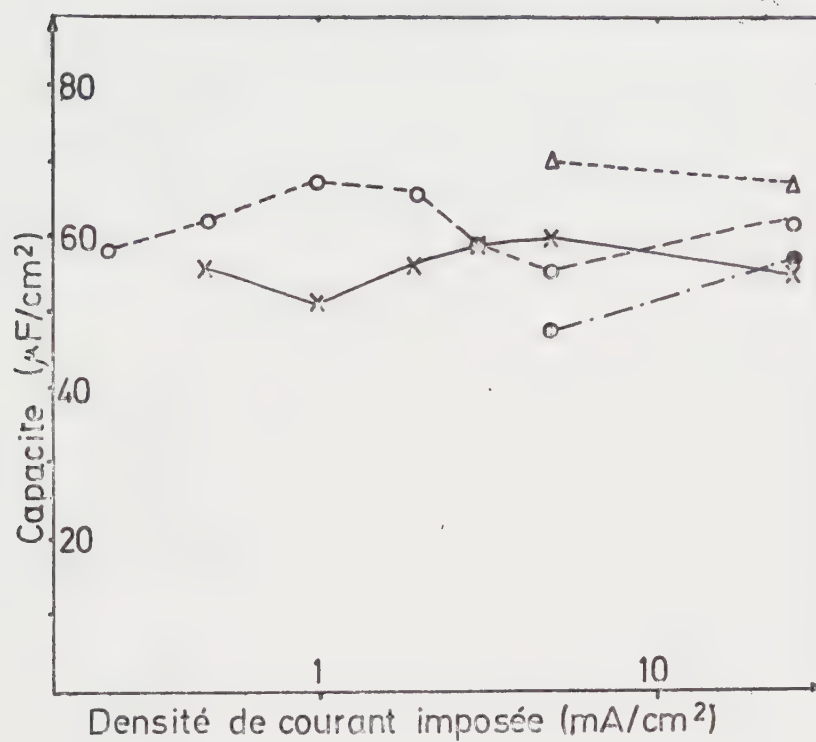


Fig. 15. Capacités mesurées par impulsions intentiostatiques en fonction du courant imposé dans une solution de base de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M (●) avec différentes additions Cl^- 0,1 M (○) 1 M (x) ClO_4^- 1 M (Δ).

Les valeurs de capacité obtenues dans notre cas sont largement supérieures aux capacités habituelles des films d'oxyde et doivent donc correspondre à la double couche électrique. Ceci implique que dans nos conditions de mesure (tension au repos), l'électrode d'aluminium ne doit pas comporter un film d'oxyde compact de faible conductivité. On peut penser que l'immersion de l'aluminium dans une solution de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, contenant éventuellement d'autres anions, provoque la formation d'un film d'oxyde mince ($x \approx 10 \text{ \AA}$) dont les propriétés, et notamment la conductivité, diffèrent sensiblement de celles d'un film obtenu par anodisation.

Nous citerons, à ce propos, une étude de *Breiter* (57) qui a déterminé, sur une électrode de titane plongée dans l'acide chlorhydrique, des capacités initiales de l'ordre de $40 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, et les a attribuées à la double couche électrique.

4.1.4.- Epaisseur.

La spectroscopie d'émission électronique induite fournit une indication sur l'épaisseur de la couche. Nous percevons, en effet, un signal dû à l'aluminium métallique et un autre dû au cation Al^{+3} (Fig. 16a). En estimant que l'émission des photoélectrons se fait dans une couche de $30 \text{ \AA}$ (90), environ, le rapport atomique $\text{Al}^0/\text{Al}^{+3}$ permet de déterminer, en première approximation, l'épaisseur de la couche d'oxyde. L'épaisseur réelle de la couche est supposée $< 50 \text{ \AA}$, environ $15\text{-}25 \text{ \AA}$ probablement*. Cependant, lorsqu'on compare des films de même nature, la précision de ces mesures est certainement meilleure (Tableau 4, page suivante).

* Il est difficile de déterminer avec précision l'épaisseur de la couche par ESCA car la profondeur d'émission des photoélectrons est mal connue et peut varier considérablement entre le métal et l'oxyde (87). L'épaisseur estimée de $15\text{-}25 \text{ \AA}$ correspond assez bien aux valeurs citées par d'autres auteurs (88, 89).

	solution de base	Cl^- 0,01 M	Cl^- 0,1 M	Cl^- 1 M
$\overset{\text{O}}{\text{Å}}$	25, (0)	25, (9)	25, (3)	25, (3)

Tableau 4. Epaisseur relative de la couche déterminée par ESCA sur des échantillons conservés pendant 15 h dans une solution de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M, contenant NaCl en différentes concentrations. L'épaisseur réelle est estimée à $\pm 10 \overset{\text{O}}{\text{Å}}$.

La constance de l'épaisseur avec la concentration et la nature des anions est ici évidente. Le film représente environ 6 à 8 couches monomoléculaires en estimant l'épaisseur d'une seule couche à $2,5\text{--}3,5 \overset{\text{O}}{\text{Å}}$ (suivant la structure cristalline envisagée) (54).

4.1.5.- Composition.

La spectroscopie d'émission électronique induite nous permet également de déterminer la composition moyenne de la couche.

Le rapport atomique de la quantité totale d'oxygène présent dans la couche et de l'aluminium de l'oxyde (O/Al) vaut $2,5 (\pm 0,2)$ ce qui correspond à une composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (nous admettons que l'oxygène peut se trouver dans la couche uniquement sous forme de Al_2O_3 et H_2O).

Nous n'obtenons malheureusement pas deux signaux séparés pour l'oxygène de l'eau et de l'oxyde, mais la largeur du pic, à mi-hauteur, anormalement grande ($\delta = 1,4 \text{ eV}$), laisse supposer l'existence de deux espèces d'oxygène, se différenciant par les atomes auxquels ils sont liés (Fig. 16b, p. 59). Il est certain que la composition de la couche

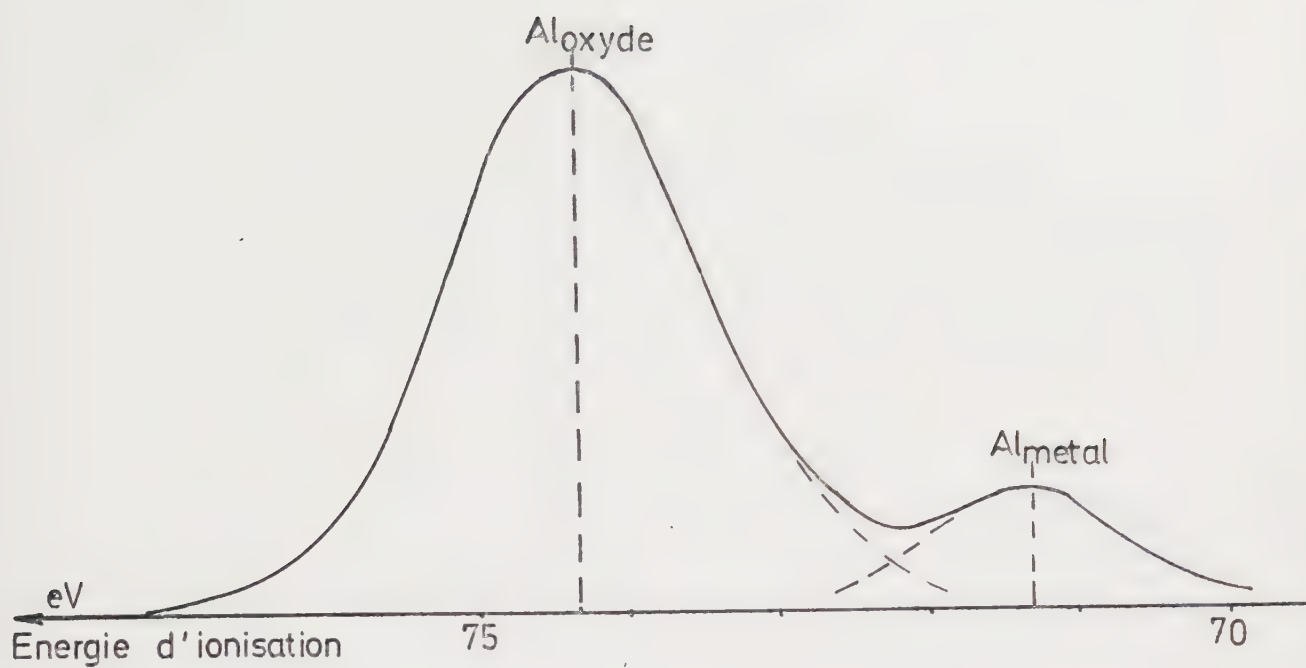
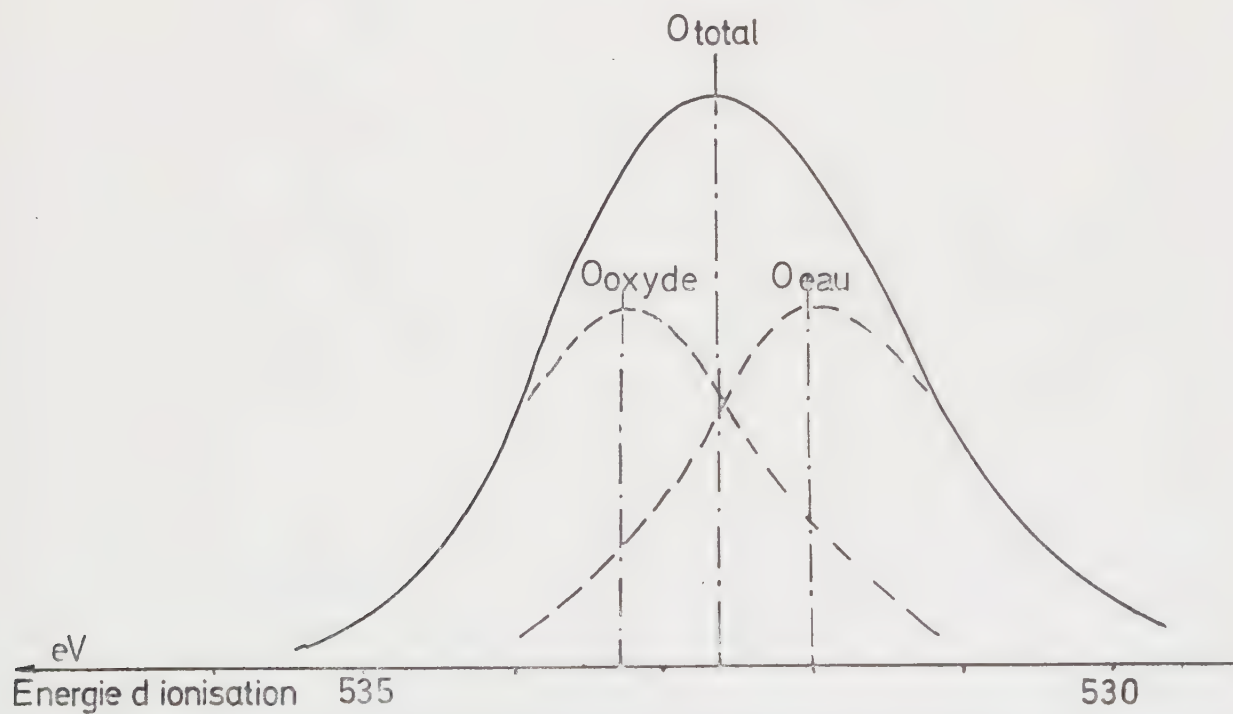


Fig. 16

a) Spectrogramme de l'aluminium (électron 2p).



b) Spectrogramme de l'oxygène (électron 1s).

Fig. 16. Spectrogrammes établis par ESCA sur des échantillons d'Al raffiné placés 15h dans une solution de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M + NaCl 0,1 M.

n'est pas uniforme en fonction de l'épaisseur, et, en conséquence, les valeurs citées sont des valeurs moyennes.

La teneur en SO_4^{-2} est de 6% at. et ne dépend pas de la nature et de la concentration des additions dans la solution de base. La teneur en ions Na^+ est négligeable (<1%). On remarque également la présence d'une certaine concentration d'ions chlorures dans la couche d'oxyde formée au repos (Tableau 5).

Il ressort de ces mesures que la teneur en chlorure de la couche d'oxyde formée au repos dans des solutions de concentrations différentes est constante. Les petites variations observées ne sont pas significatives, car elles sont comprises dans le domaine de précision des mesures quantitatives à l'ESCA (10 - 20%).

Concentration des additions	NaCl 0,01 M	NaCl 0,1 M	NaCl 1 M
at. /100 at·Al	Cl 3,7	Cl 3,3	Cl 2,8

Tableau 5. Incorporation d'ions chlorures dans la couche d'oxyde déterminée par ESCA sur des échantillons laissés au repos pendant 15 h dans une solution de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M, contenant NaCl en différentes concentrations. La précision des résultats est estimée à $\pm 20\%$.

4.1.6.- Conclusions.

Dans la plupart de ces mesures (capacité de l'électrode, tension de repos, épaisseur du film), nous remarquons que l'effet de la nature

et de la concentration du sel, ajouté à la solution de base ($0,33 \text{ M Al}_2(\text{SO}_4)_3$) est imperceptible. En particulier, on pourrait s'attendre à ce que les valeurs de la capacité de double couche soient sensibles à la présence et à la concentration d'ions Cl^- dans la solution. Ceci indique, peut-être, que l'ion sulfate (SO_4^{2-}) est préférentiellement adsorbé et masque l'effet des ions chlorures, même si ces derniers se trouvent en concentration égale. Cette conclusion semble être prouvée par la concentration plus élevée des ions SO_4^{2-} dans la couche d'oxyde formée au repos, par rapport à celle de Cl^- . On peut également penser, que l'incorporation des ions dans la couche d'oxyde, se fait dans une zone extérieure, fortement hydratée, alors que les caractéristiques électrochimiques sont fournies par une zone interne compacte, non influencée par la solution et les ions qu'elle contient. .

4.2.- Comportement anodique de l'aluminium à des tensions inférieures à la tension de rupture.

4.2.1.- Surtensions anodiques initiales-relation de Tafel.

4.2.1.1.- Mesures intentiostatiques transitoires.

Lorsque l'électrode d'aluminium est soumise à une impulsion intentiostatique, on observe d'abord une augmentation rapide de la tension due à la charge de la couche double, suivie d'une *quasi*-stabilisation pendant 10 à 100 msec. (Fig. 12, p. 55). En extrapolant cette partie (pratiquement linéaire) de la courbe, nous déterminons, à l'intersection avec la pente initiale, la surtension anodique de transfert de charge (η_a). Cette méthode d'estimation de η_a est en réalité arbitraire dans la

mesure où la valeur de la surtension obtenue contient certainement une contribution de la surtension de concentration (η_c), à l'intérieur du film d'oxyde et dans la solution. Toutefois, la réaction de formation des ions Al^{+3} à partir de Al (métal) étant une réaction relativement lente, on peut penser que cette contribution sera faible pour des temps de mesure d'environ 10 msec. Un temps de mesure de cet ordre permet, d'autre part, d'éviter des corrections dues au courant capacitif. Les valeurs de η_a déterminées à différentes densités de courant satisfont la relation de *Tafel* $\eta_a = a + b \log i$ (Fig. 17, p. 63) avec un coefficient b de l'ordre de 0,2 V/décade (à 22°C).

4.2.1.2.- Mesures par la méthode de l'interrupteur.

Ces mesures, basées sur la décroissance de la tension de l'électrode en fonction du temps après la coupure du courant (Fig. 13, p. 55), ont donné des résultats analogues à ceux du paragraphe précédent. La coupure du courant fut opérée 20 msec après le déclenchement de l'impulsion intentiostatique, au moment où la surtension était presque stable (Fig. 13). La variation de la tension, enregistrée en fonction du temps, correspond à une relation logarithmique du type* $\eta = a - b' \log t$ (Fig. 18, p. 64) avec une pente b' d'environ 0,15 V/décade.

La pente $b' = \frac{\partial \eta}{\partial (\log t)}$, obtenue par la méthode de l'interrupteur peut être considérée comme égale à la pente b de *Tafel* $\frac{\partial \eta}{\partial (\log i)}$ (65, 66), à la condition que, dans le domaine des tensions concernées, la capacité de la couche double (C_{dc}) conserve une valeur constante. Des mesures de C_{dc} sont effectuées à partir de la pente initiale de la courbe $\eta = f(t)$

* Cette relation s'applique aux valeurs de t relativement importantes.

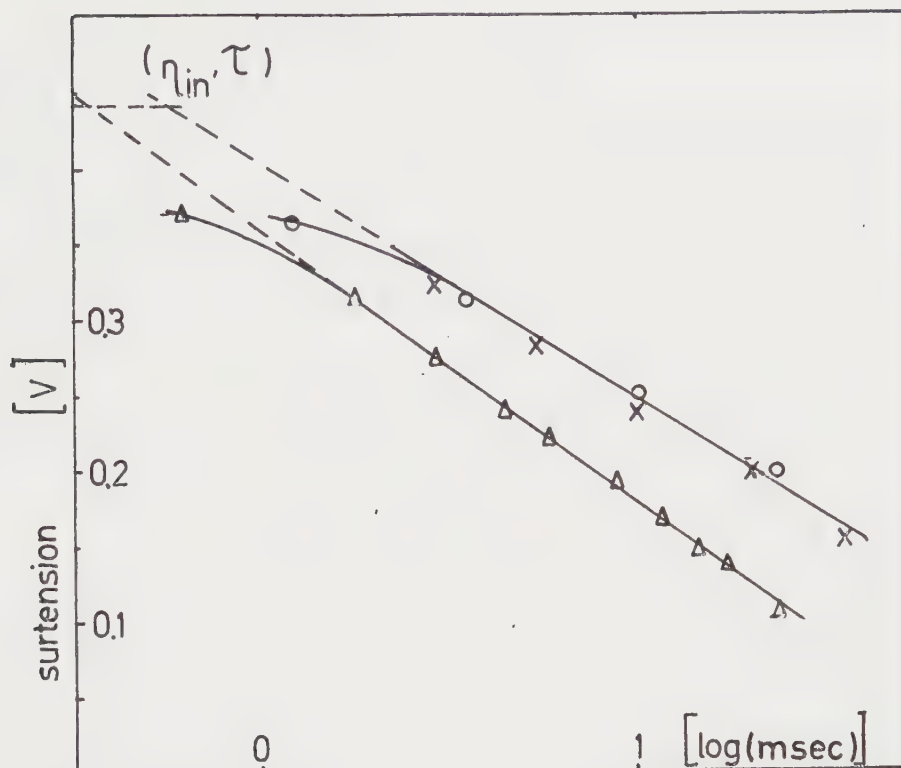


Fig. 18. Variation de la surtension ($\eta = E_{\text{corr}} - E_{\text{mesuré}}$) avec le logarithme du temps, lors de coupure de courant (o, x) $i = 5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et (Δ) $i = 25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ effectuées dans des solutions de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M contenant du NaCl (o) ou du NaClO_4 (x, Δ) 1 M.

obtenue à la coupure du courant :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{t=0} = \frac{i_{st}}{C_D} \quad (\text{XVII})$$

où i_{st} indique la densité de courant avant la coupure. Elles permettent de constater que cette condition est remplie, car elles sont indépendantes de la densité de courant (donc de la surtension) avant la coupure, et identiques à celles obtenues par mesure de la pente initiale lors des impulsions intensiostatiques (Fig. 14, p. 55).

4.2.1.3.- Discussion.

Les valeurs de la pente de *Tafel* obtenues, soit à partir des surtensions initiales, soit par la méthode de l'interrupteur, de l'ordre de 0,15-0,20 V/décade (22°C), ne peuvent pas être justifiées sur la base des équations cinétiques habituelles. En effet, une valeur de b de cet ordre équivaut, pour une réaction comportant le transfert de trois électrons ($Al \rightarrow Al^{3+} + 3 e$), à un coefficient de transfert β anormalement élevé, de 0,87 à 0,90, qui est calculé par la relation suivante :

$$b = \frac{2,3}{(1-\beta)} \frac{RT}{nF} \quad (\text{XXIV})$$

où n indique le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction et dont on tire :

$$\beta = 1 - \frac{2,3}{bnF} \frac{RT}{nF} \quad (\text{XXV})$$

L'hypothèse d'une valence inférieure à 3 du cation aluminium (par ex. Al^+), qui permettrait d'obtenir une valeur de β plus "normale" (env. 0,6), n'est étayée par aucun argument.

La signification des pentes de *Tafel* déterminées devient plus claire, si on interprète la relation logarithmique $\eta = f(\log i)$ à partir de la théorie de *Cabrera et Mott* (16, 45), concernant l'oxydation anodique de métaux recouverts par des films d'oxydes minces (de l'ordre de quelques dizaines d'angströms). Cette théorie serait applicable en présence de champs électriques élevés, de l'ordre de 10^6 - 10^7 V/cm, condition remplie dans le cas présent. En effet, pour un film de $25 \text{ \AA}$ d'épaisseur (selon les indications obtenues par ESCA), les surtensions mesurées sont de l'ordre de 0,3-0,6 V. Il faut ajouter que la valeur moyenne de $25 \text{ \AA}$ correspond à l'épaisseur totale du film et il n'est pas exclu que la partie compacte du film possède une épaisseur plus faible (env. $10 \text{ \AA}$, cf 4.1.3.-).

La théorie de *Cabrera et Mott* attribue la relation logarithmique $\eta = f(\log i)$ à l'existence d'une barrière énergétique à l'interface métal-oxyde contrôlant la vitesse (initiale) de l'oxydation anodique. Vu l'épaisseur faible du film, l'effet du gradient de charge (space charge) à l'intérieur de l'oxyde est considéré comme négligeable. La présence d'une barrière énergétique à l'interface, et non à l'intérieur du film d'oxyde, (énergie d'activation de la conduction ionique) paraît d'autant plus probable que la conductivité des films minces semble être supérieure à celle des films plus épais (10). Dans notre cas, notamment, les valeurs élevées de la capacité mesurées, attribuées à la couche double, indiquent que le film d'oxyde présent à la surface de l'aluminium doit posséder une conductivité relativement importante (cf 4.1.3.-).

En appliquant l'équation de *Cabrera et Mott*, nous obtenons la relation suivante entre le champ électrique (ϵ) et i :

$$i = \nu N \exp - \left[(W - \alpha a n F \eta) / RT \right] \quad (\text{XXVI})$$

où W = énergie d'activation en l'absence du champ électrique.

a = largeur de la barrière énergétique.

α = coefficient de symétrie (lorsque la barrière est symétrique $\alpha = 0,5$).

n = valence du cation.

ϵ = champ électrique qui, dans notre cas, sera égal à η/x .
surtension initiale/épaisseur du film.

N = concentration des ions à la surface du métal (considérée comme indépendante de ϵ).

ν = coefficient de probabilité. (fréquence vibrationnelle d'atome).

En remplaçant ϵ par η/x nous transformons (XXVI) en

$$i = \nu N \exp - \left[(W - \alpha \frac{a}{x} n F \eta) / RT \right] \quad (\text{XXVII})$$

$$\text{et } i = i_0 \exp \left(\alpha \frac{a}{x} n F \eta / RT \right) \quad (\text{XXVIII})$$

$$\text{où } i_0 = \nu N \exp \left(- \frac{W}{RT} \right) \quad (\text{équivalent du courant d'échange, regroupe les grandeurs indépendantes du champ électrique}).$$

En calculant η à partir de l'équation (XXVIII) :

$$\eta = \frac{-2,3}{\alpha \frac{a}{x} n F} \frac{RT}{F} \log i_0 + \frac{2,3}{\alpha \frac{a}{x} n F} \frac{RT}{F} \log i \quad (\text{XXIX})$$

nous obtenons une relation analogue à l'équation de *Tafel* classique avec une pente b :

$$b = \frac{2,3}{\alpha \frac{a}{x} n F} \frac{RT}{F} \quad (\text{XXX})$$

où le coefficient de transfert β se trouve remplacé par $\alpha \frac{a}{x}$. En calculant αa (environ la moitié de largeur de la barrière énergétique)

à partir de nos pentes expérimentales, en prenant $x = 25 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$, nous obtenons :

a) pour $b = 0,20 \text{ V/décade}$

$$\alpha a \approx 2,5 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$$

b) pour $b = 0,15 \text{ V/décade}$

$$\alpha a \approx 3,25 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$$

Ces valeurs sont du même ordre que celles citées dans la littérature (2 à 5 $\overset{\text{O}}{\text{\AA}}$), qui se rapportent à l'oxydation anodique de Ti, Zr, Hf et Ta (16, 45).

4.2.2.- Cinétique de croissance de l'oxyde superficiel.

La méthode potentiostatique transitoire nous permet de suivre la croissance du film à différentes tensions, dans des solutions contenant différents anions, par l'enregistrement des courbes $i = f(t)$, obtenues par des impulsions successives de surtension constante ($\Delta\eta = 5$ ou 10 mV). Ces courbes montrent une certaine évolution dans l'intervalle compris entre la tension de corrosion et la tension de rupture (Fig. 19, p. 69-70). Nous observons, tout d'abord, après un pic initial, une diminution continue du courant que nous attribuons à la formation d'oxyde d'aluminium, contrôlée par la diffusion des ions à l'intérieur de la couche (Fig. 19a, p. 69). Par la suite, un maximum apparaît sur la courbe $i = f(t)$, qui devient de plus en plus élevé, à mesure que la tension de départ est plus anodique (Fig. 19b, c, d, e, f, g). A partir de $-0,85 \text{ V}$ (vs ECS) environ, la hauteur du maximum se stabilise, et sa valeur est de $\Delta i = 8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (où $\Delta i = i$ mesuré au sommet du maximum - i stationnaire avant l'impulsion). Lors de mesures effectuées dans $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

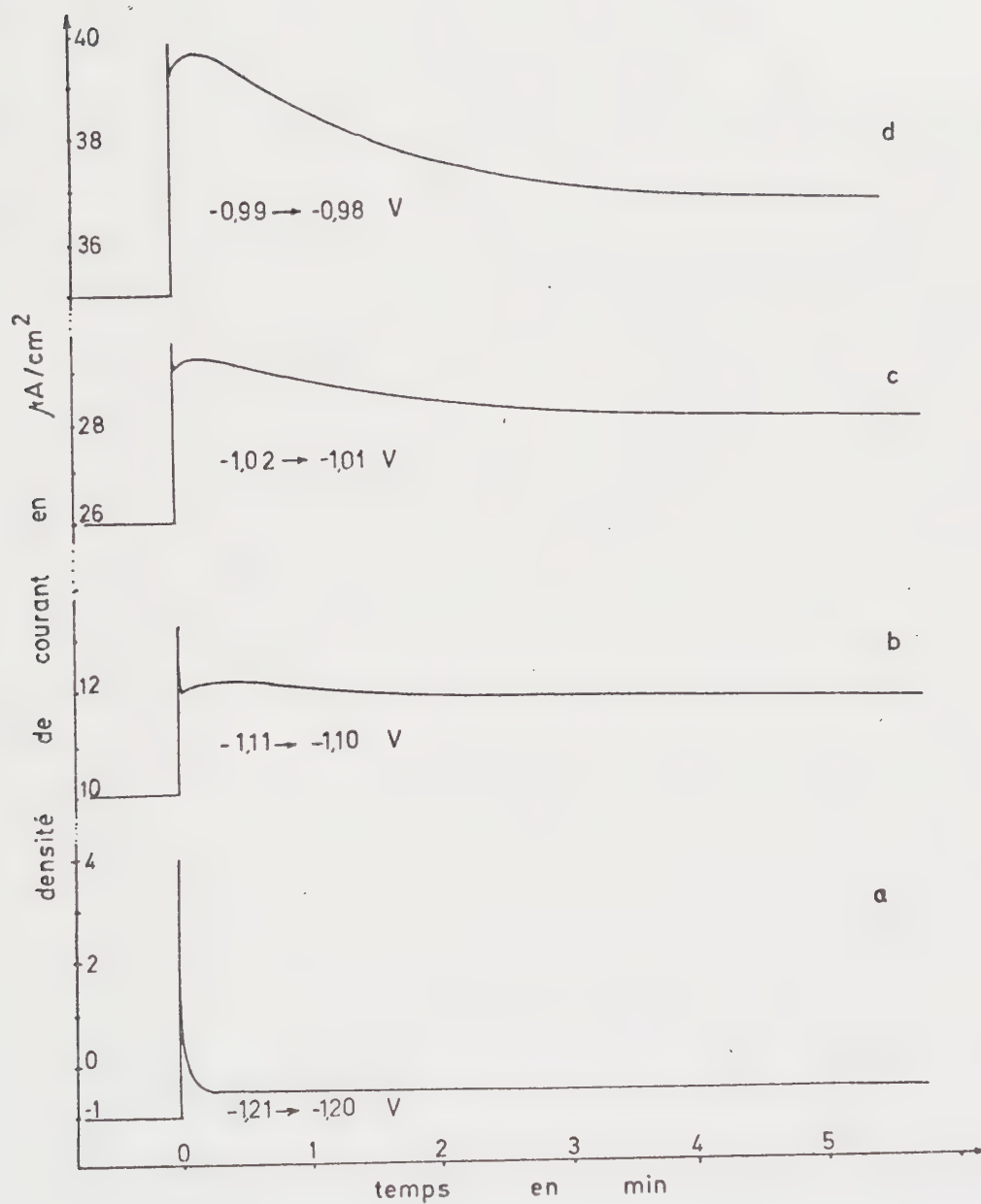


Fig. 19. Impulsions potentiostatiques de 10 mV, effectuées à différentes tensions stationnaires ($-1,21$; $-1,11$; $-1,02$; $-0,98$; $-0,78$; $-0,68 \text{ V}$ vs ECS) sur des échantillons d'Al pur, dans une solution de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $1/3 \text{ M}$ contenant $0,1 \text{ M}$ de NaCl.

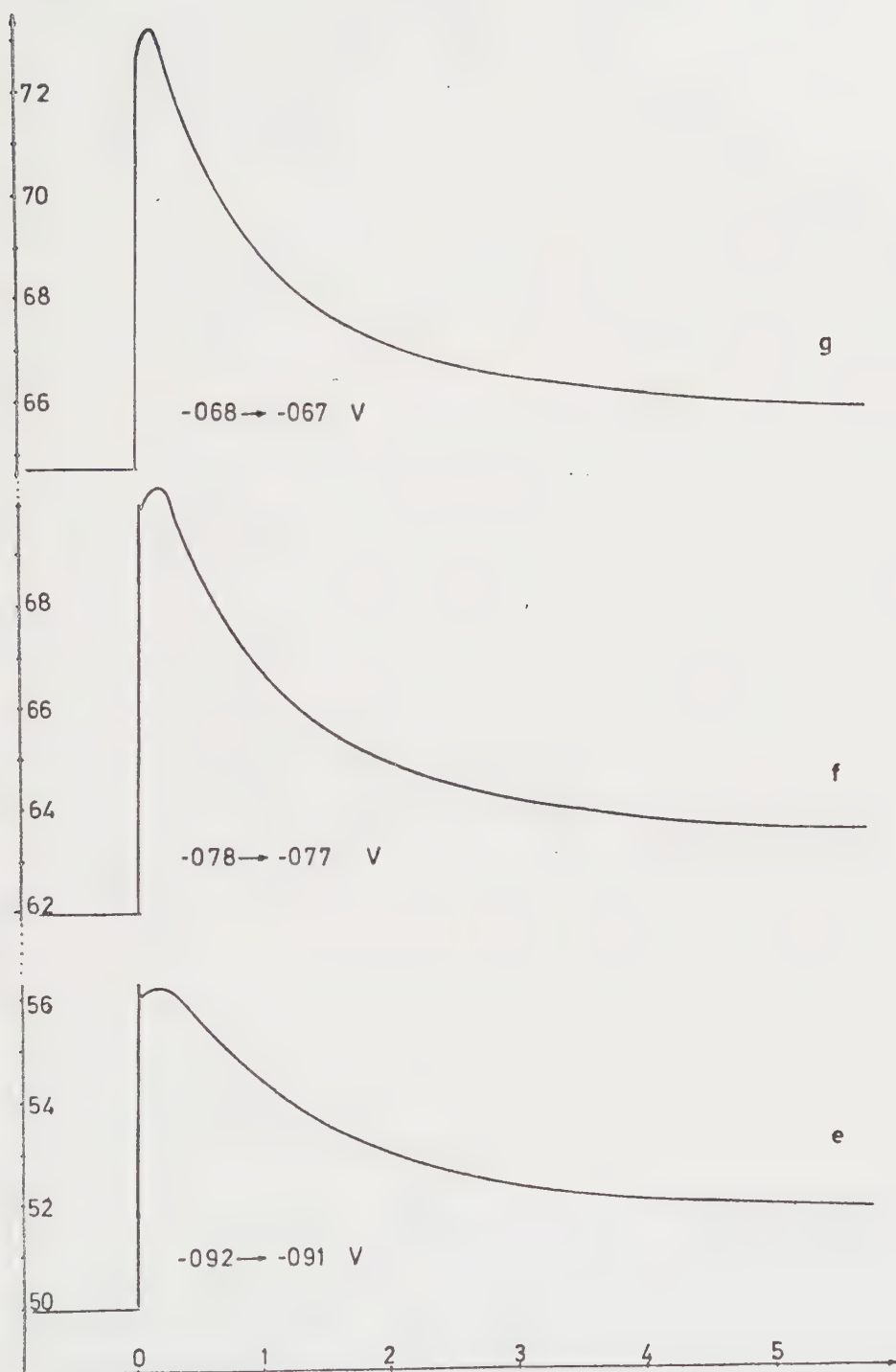


Fig. 19. Impulsions potentiostatiques de 10 mV, effectuées à différentes tensions stationnaires (-1,21 ; -1,11 ; -1,02 ; -0,98 ; -078 ; -0,68 V vs ECS) sur des échantillons d'Al pur, dans une solution de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M contenant 0,1 M de NaCl.

seul, la forme de la courbe $i = f(t)$ est identique à celle obtenue dans les solutions contenant les ions agressifs, mais, n'étant pas interrompu par la tension de rupture, nous pouvons continuer les mesures à des tensions beaucoup plus anodiques. Nous observons que la courbe $i = f(t)$ est parfaitement reproductible à partir de -0,20 V jusqu'à plus de 1,5 V (vs ECS). La hauteur du maximum diminue ensuite pour atteindre des valeurs très faibles et disparaître pratiquement (par ex. : à 4,5 V, $\Delta i = 1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et à 5 V, $\Delta i = 0,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

L'obtention du maximum sur la courbe $i = f(t)$ peut être attribué à la formation des pores par dissolution locale de la couche (3, 16, 45, 55). Mais le mécanisme de formation des pores n'est pas encore bien établi et ce phénomène est habituellement observé à des tensions beaucoup plus anodiques (plusieurs volts). Comme nous employons des surtensions très faibles (5 ou 10 mV), il se pourrait que le maximum provienne de la cristallisation (ou de la recristallisation) de l'oxyde (37, 44). Dans ce cas, la forme de la courbe résulte d'un modèle de croissance de la couche (par exemple : en imaginant un modèle de croissance bidimensionnel, ou tridimensionnel, avec nucléation progressive des noyaux (cf 2.4.)).

Après un temps suffisamment long, la densité de courant atteint finalement une valeur stationnaire, résultant d'un équilibre entre les vitesses de formation et de dissolution de la couche (l'épaisseur de la couche reste constante).

L'évolution du courant stationnaire avec la tension est représentée par la courbe de polarisation (Fig. 20, 72). Nous voyons que ce courant augmente rapidement pour atteindre une valeur stable de l'ordre de $40 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, n'augmentant que peu jusqu'à la tension de rupture ; dans la solution de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ seul, où la rupture de passivité n'a pas lieu, le courant stationnaire mesuré à + 5,00 V (vs ECS) est de $150 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, ce qui correspond à un accroissement de $20 \mu\text{A}\cdot\text{V}^{-1}$. Les investigations sur la formation du film d'oxyde à des faibles surtensions anodiques, effectuées dans les solutions contenant plusieurs anions agressifs, ont montré que ces derniers n'ont pratiquement pas d'influence sur la croissance du film, bien qu'une pénétration progressive des anions dans la couche ait été mise en évidence par les

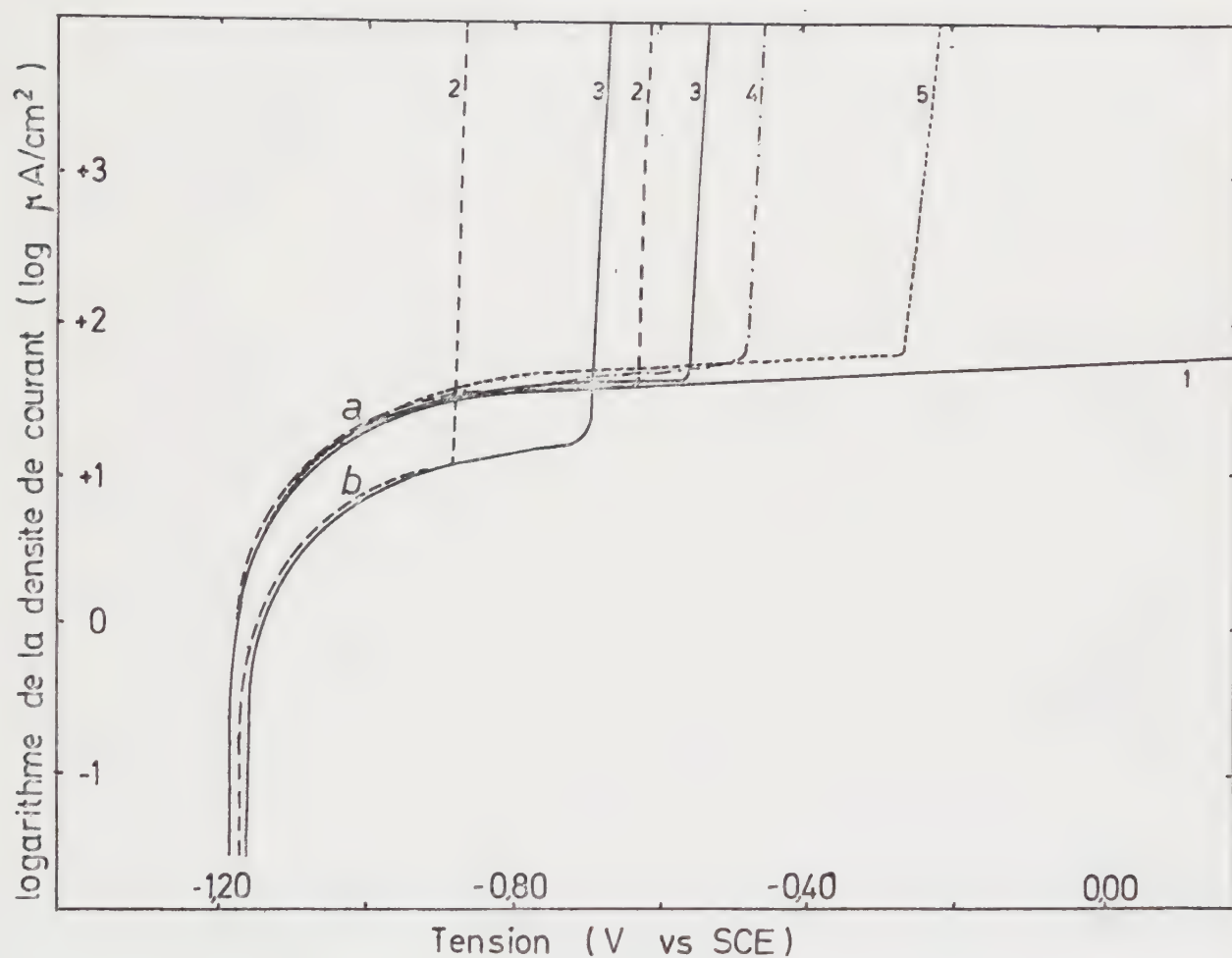


Fig. 20. Courbes potentiostatiques *quasi*-stationnaires effectuées sur Al_{raf} (a) et $AlZ5$ (b) dans une solution de $Al_2(SO_4)_3$ 1/3 M (1) avec différentes additions de sels de sodium, 0,1 M : Cl^- (2), Br^- (3), ClO_4^- (4), I^- (5).

analyses à l'ESCA (Tableau 6). A ce propos, il faut signaler que, si la concentration absolue des anions dans la solution ne peut être estimée à plus de 20%, les variations de cette concentration sont certainement définies avec une meilleure précision ($\pm 5\%$). Avec l'accroissement de la tension, nous observons une augmentation nettement plus forte de la concentration des Cl^- dans le film d'oxyde que celle des SO_4^{2-} . On pourrait en conclure que l'incorporation des anions dans la couche est plutôt contrôlée par le champ électrique (ϵ), que par des processus d'adsorption, car l'épaisseur ne variant pratiquement pas avant la tension de rupture (Tableau 6), le champ électrique va augmenter progressivement avec la tension.

tension (V vs SCE)	-1,21	-0,96	-0,70
SO_4^{2-} (% atomique)	6	-	11
Cl^- (% atomique)	3	10	16
Epaisseur ($\text{\AA}$)	25, (6)	26, (1)	26, (3)

Tableau 6. Résultats d'analyses à l'ESCA d'échantillons placés dans une solution d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M + NaCl 0,1 M et polarisés potentiostatiquement à différentes tensions. Reproductibilité des résultats de concentration : $\pm 10\%$.

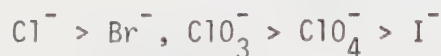
Si l'épaisseur reste constante avec la variation de la tension, il est probable, néanmoins que la couche se transforme et devienne plus compacte lorsque la tension augmente.

4.3.- La rupture de passivité.

4.3.1.- Les tensions de rupture stationnaire.

La méthode potentiostatique *quasi*-stationnaire permet de déterminer les tensions de rupture ($E_{\text{rupt.}}$) stationnaires, points de transition entre la dissolution anodique active et la passivité. Elles caractériseraient le phénomène de rupture de passivité à l'état d'équilibre, mais leur signification, malgré différentes théories, et notamment celle de *Vermilyea* (25), n'est pas encore élucidée complètement. Les valeurs de $E_{\text{rupt.}}$ sont données avec une bonne reproductibilité ($\pm 0,01$ V) sur les courbes de polarisation $\log i = f(E)$, par la tension à partir de laquelle le courant augmente brusquement (Fig. 20, p. 72). Cette augmentation, tout d'abord très rapide (plusieurs dizaines de mA/cm^2 en 20 mV), diminue par la suite. Nous observons l'apparition de piqûres sur l'échantillon dès la tension de rupture, si celle-ci est maintenue constante suffisamment longtemps (quelques heures) ; l'étude a été limitée au domaine proche de la tension de rupture.

Il ressort de la figure 21 et du tableau 8 que les tensions de rupture dépendent de la nature et de la concentration de l'anion présent dans la solution, comme cela est observé habituellement. L'ordre d'activité, identique sur l'alliage et sur le métal pur, est :



ce qui est en bon accord avec la littérature (19).

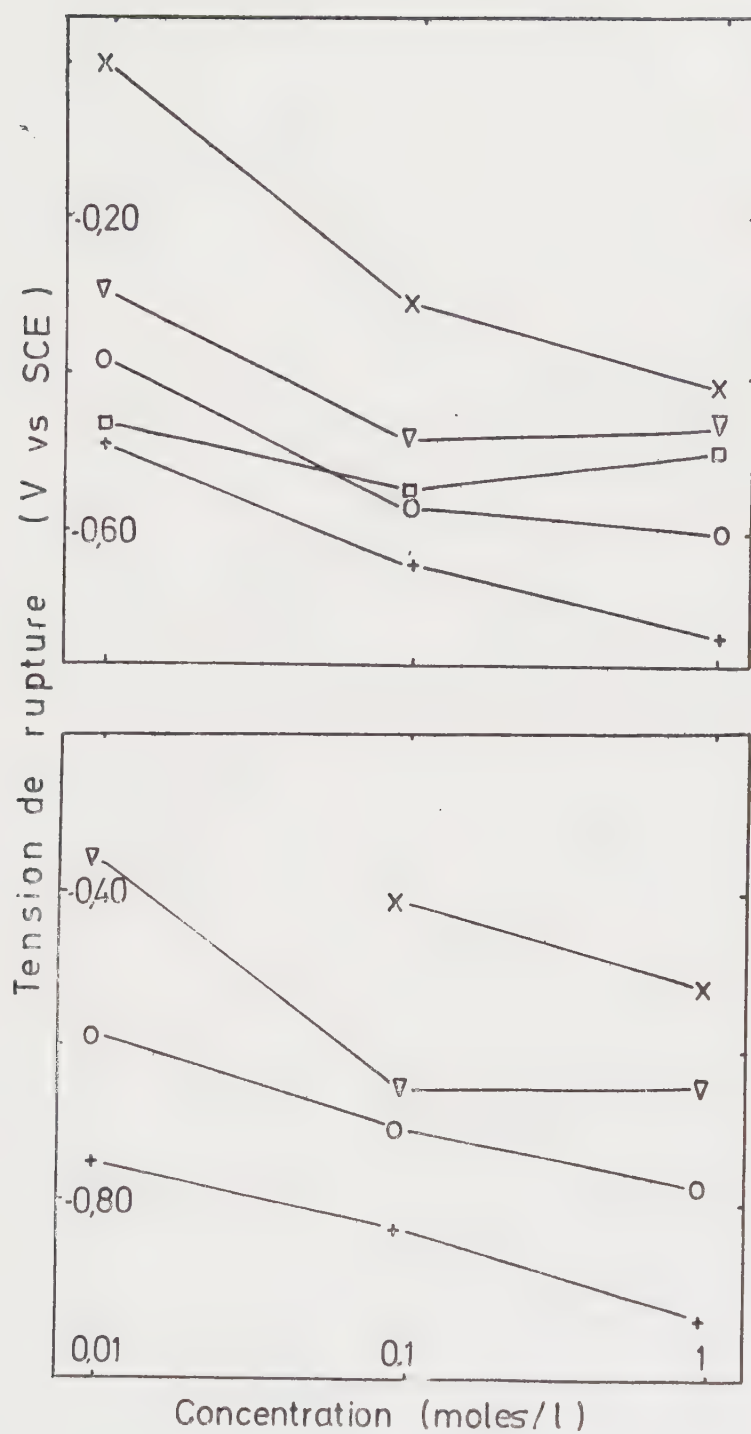


Fig. 21. Variation de la tension de rupture avec la concentration de différents anions : (+) Cl^- , (o) Br^- , (Δ) ClO_4^- , () ClO_3^- , (x) I^- .

	Additions 0,01 M				
	Cl^-	ClO_3^-	ClO_4^-	Br^-	I^-
1	-0,50	-0,46	-0,29	-0,38	0,00
2	-0,78	-	-0,36	-0,59	
	Additions 0,1 M				
1	-0,66	-0,57	-0,49	-0,58	-0,32
2	-0,85	-0,85	-0,67	-0,72	-0,42
	Additions 1 M				
1	-0,76	-0,51	-0,47	-0,62	-0,43
2	-0,97	-0,79	-0,68	-0,80	-0,54

Tableau 8. Tensions de rupture (V vs ECS) déterminées sur l'aluminium pur (1) et sur l'alliage AlZ5 (2) dans une solution de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M contenant différentes additions de sels de sodium, par la méthode potentiostatique.

Dans le but de justifier cet ordre d'activité, il nous a paru intéressant de comparer les dimensions des anions concernés (rayons ioniques) avec les tensions de rupture (Tableau 9, page suivante). Nous observons que l'agressivité des halogénures diminue lorsque les rayons ioniques augmentent. Il semblerait donc que, plus les anions sont gros, plus ils ont de peine à pénétrer dans la couche d'oxyde. La comparaison avec les oxyhalogénures ne joue plus bien, car la forme de ces ions ne peut pas être comparée à une sphère, et leur structure est moins déformable et plus rigide que celle des halogénures, ce qui rend la pénétration encore plus difficile. D'autre part, il faut considérer que l'ion en solution est solvaté et que, lorsqu'il pénètre dans le film superficiel, il doit perdre (au moins en partie) les molécules d'eau de solvation, et se stabiliser dans le réseau de l'oxyde par formation d'un complexe ou d'un composé avec l'aluminium. L'existence de ces complexes n'a pas pu être mise en évidence en solution (27), mais paraît possible dans le réseau cristallin. Leur stabilité serait faible et augmenterait du chlorure au iodure (58). Néanmoins, la formation d'un composé (halogénure ou oxyhalogénure d'aluminium), par réaction du chlorure avec l'oxyde d'aluminium, semble probable, car même après avoir sorti l'échantillon de la solution et après l'avoir lavé et séché, le chlorure reste dans l'oxyde de surface; un complexe instable se serait décomposé lors du rinçage et le Cl^- aurait été éliminé. Nos analyses à l'ESCA, par comparaison de spectrogrammes, ont montré que le composé obtenu n'était pas AlCl_3 , mais qu'il pourrait s'agir d' AlOCl ; on ne peut toutefois pas l'affirmer, car ce composé n'a jamais été soumis à l'analyse par ESCA. La problématique de la pénétration des anions dans la couche est donc très complexe, et il faudrait considérer, en outre, les phénomènes d'adsorption spécifique des ions sur l'oxyde superficiel, que nous connaissons très mal.

	Rayon ionique $\overset{\text{O}}{\text{[Å]}}$	Distance O-X $\overset{\text{O}}{\text{[Å]}}$	Angle O-X-O $\overset{\text{O}}{\text{[Å]}}$	Distance O-O $\overset{\text{O}}{\text{[Å]}}$ calculée
Cl^-	1,81			
Br^-	1,96			
I^-	2,20			
ClO_3^-	1,5 (17)	1,48	107°	2,37
ClO_4^-	2,5 (17)	1,44	tétrahédrique	2,04 (min)

Tableau 9. Dimension ($\overset{\text{O}}{\text{Å}}$) de différents ions et oxyanions (58).

La tension de rupture, due au chlorure, varie presque linéairement avec la concentration dans la solution. L'extrapolation d'une droite donne la relation suivante :

$$E_{\text{rupt.}} = -0,14 \log |\text{Cl}^-| - 0,76$$

La pente de cette droite est en assez bon accord avec les résultats de Böhni et Uhlig (18), obtenus en milieu neutre. Cette relation n'est cependant valable approximativement que dans ce cas, et elle ne joue plus pour les autres anions étudiés : Br^- , I^- , ClO_4^- , ClO_3^- .

L'activité du chlorate à faible concentration (comparable à celle du chlorure) est attribuée à une certaine réduction en chlorure. A plus forte concentration, la tension de rupture reste stationnaire (alors que celle des halogénures devient plus négative), étant probablement limitée par la vitesse de réduction de l'ion ClO_3^- , qui est indépendante de la concentration. Le même raisonnement s'applique aux perchlorates qui se réduisent également sur l'aluminium, mais à une vitesse plus lente, ce

qui explique leur moins grande agressivité. Ce fait est d'ailleurs prouvé par les analyses à l'ESCA, qui montrent que seuls les chlorures sont présents dans la couche d'oxyde, lorsque l'échantillon a été soumis à l'action d'une solution ne contenant que NaClO_4 (Tableau 10).

Nous comparons, dans le tableau 10, la teneur en chlorure de la couche avec la tension de rupture de passivité pour des solutions de différentes concentrations, mais il n'en ressort aucune relation claire ; ce qui peut être expliqué par le fait que la répartition des ions dans la couche n'est pas uniforme, mais localisée en certains points (sites actifs), l'analyse ne rendant compte que de la composition globale. Ainsi, il pourrait être intéressant de connaître le nombre de piqûres et déterminer un facteur représentant la concentration par piqûres, qui, peut-être, permettrait d'établir une relation avec la tension de rupture. Il serait également très utile de connaître la répartition des ions dans la couche en fonction de l'épaisseur, pour déterminer si la rupture de passivité nécessite une pénétration des ions jusqu'à la surface du métal, mais cette expérience n'a pas pu être effectuée dans le cadre de cette étude.

Solution (moles/l)	Oxyde (at./100 at. d'Al)	E_{rupt} (V vs ECS)
Cl^- 0,01	Cl^- 11	-0,50
Cl^- 0,1	Cl^- 16	-0,66
Cl^- 1	Cl^- 9	-0,76
ClO_4^- 0,1	Cl^- 9	-0,57

Tableau 10. Concentration de chlorure dans la couche d'oxyde à la tension de rupture, déterminée par l'ESCA.

4.3.2.- Variation de $E_{rupt.}$ avec la vitesse de balayage.

Les valeurs des tensions de rupture, mesurées par la méthode potentiocinétique, varient sensiblement avec la vitesse de balayage. Ce phénomène a été observé, notamment, sur les aciers (35, 61, 62), et sur l'aluminium (36, 63). On constate que, dans le cas de l'aluminium, à partir d'une certaine vitesse de polarisation, la tension de rupture mesurée devient plus noble (Tableau 11).

Vitesse de balayage $\text{mV} \cdot \text{sec}^{-1}$	$E_{rupt.}$ (V vs ECS)
Potentiostatique 0,008 (pas à pas)	-0,66
0,1 (" ")	-0,59
Potentiocinétique 1 (linéaire)	-0,58
5	-0,53
10	-0,52
50	-0,30
100	-0,09
200	+0,02

Tableau 11. Tensions de rupture déterminées sur des courbes potentiocinétiques et potentiostatiques *quasi*-stationnaires à différentes vitesses de polarisation pour Al pur dans $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M + NaCl 0,1 M.

Cela s'explique par le fait que, une fois atteinte la tension de rupture stationnaire, l'augmentation du courant n'est pas immédiate, mais nécessite un certain temps d'induction. Lors des mesures stationnaires, ce temps d'induction ne joue aucun rôle, tant qu'il est plus

court que l'intervalle entre deux augmentations successives de la tension. Par contre, lors des mesures potentiocinétiques, la tension a déjà évolué avant que l'augmentation du courant ne soit apparente.

Si le temps d'induction est court et la vitesse de balayage lente, les mesures de $E_{rupt.}$ correspondent bien aux valeurs stationnaires ; mais elles s'en éloignent rapidement dès que la vitesse de polarisation augmente. En établissant le diagramme de la tension de rupture en fonction du logarithme de la vitesse de balayage (Fig. 22, p. 82) on obtient une relation linéaire dont la pente peut être considérée comme représentative du temps d'induction. Nous en concluons que, sur l'alliage AlZ5, les temps d'induction sont plus courts que sur l'aluminium pur, et que le chlorure agit plus rapidement que le perchlorate. On peut encore remarquer que l'on obtient une pente différente aux vitesses élevées ($> 10 \text{ mV. sec}^{-1}$) et que la quantité d'électricité consommée jusqu'à $E_{rupt.}$ devient constante (Fig. 22). Ces conclusions, concernant l'aspect cinétique de la rupture de passivité, restent essentiellement qualitatives, puisqu'il s'agit de valeurs déterminées par deux méthodes différentes : potentiostatique et potentiocinétique qui, comme nous l'avons déjà signalé, ne sont pas directement comparables.

4.3.3.- Etude de la rupture de passivité par la méthode intentiostatique transitoire.

Lorsque l'électrode d'aluminium est soumise à une impulsion intentiostatique anodique ($i > 0,2 \text{ mA/cm}^2$), dans une solution contenant des anions agressifs, on observe, après le saut initial de la tension dû à la charge de la capacité de la couche double, une augmentation progressive de E en fonction du temps. Puis, la tension passe par un

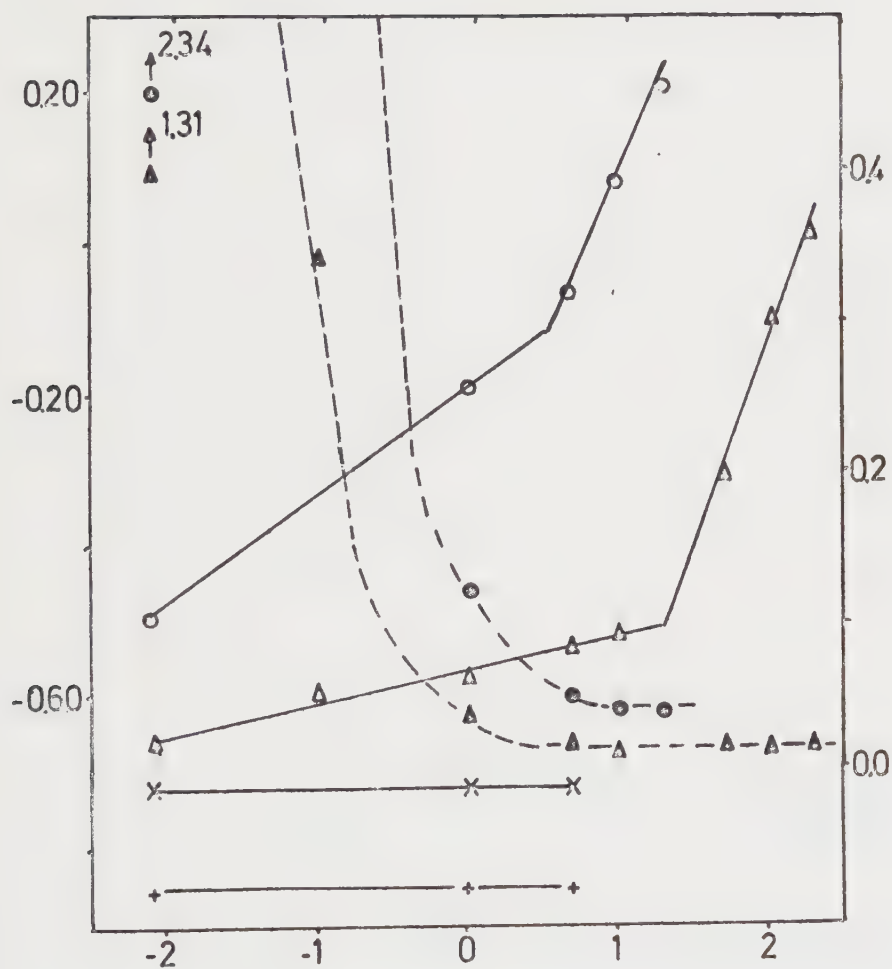


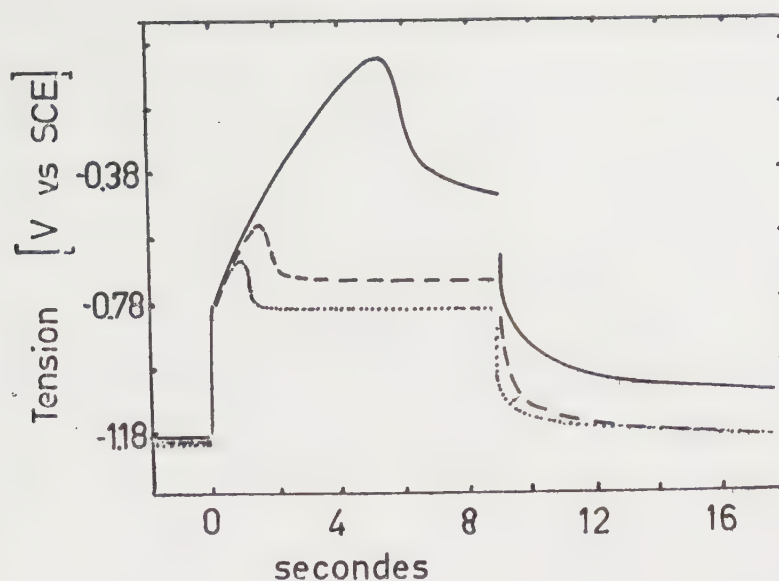
Fig. 22. Variation de la tension de rupture (—) et de la charge consommée jusqu'à la rupture de passivité (---), en fonction de la vitesse de balayage, pour Al_{raf} dans $Al_2(SO_4)_3$ 1/3 M + NaCl 0,1 M ($\Delta, \blacktriangle$) ou $NaClO_4$ 0,1 M ($\circ, \bullet$), et pour $Al_2(SO_4)_3$ 1/3 M + NaCl 0,1 M ($+$) ou NaBr 0,1 M ($\times$).

maximum et tend ensuite vers une valeur stationnaire (Fig. 23, p. 84). Cette forme de la courbe $E = f(t)$ est caractéristique de la rupture de passivité et n'apparaît pas en absence des anions agressifs dans la solution. Dans ce dernier cas (par ex. : solution contenant seulement $Al_2(SO_4)_3$), on observe une augmentation *quasi* linéaire de la tension en fonction du temps au-delà de 10-15 V (Fig. 24, p. 85). Le temps nécessaire pour atteindre le maximum, et la hauteur de celui-ci, sont fonction de la densité de courant imposée, ainsi que de la nature et de la concentration de l'anion agressif. La tension à laquelle est atteint le maximum, diminue lorsque la concentration de l'anion augmente et lorsque son agressivité, déterminée par la séquence des tensions de rupture, est plus grande. Les tensions de rupture et les tensions du maximum varient ainsi de la même manière avec la nature de l'anion. Cependant, ces deux valeurs ne sont pas directement comparables, la tension de rupture étant déterminée dans des conditions *quasi*-stationnaires et la tension du maximum étant, au contraire, fonction de la densité de courant. On peut ainsi remarquer que, lorsque la densité de courant imposée diminue, la tension maximale sur la courbe $E = f(t)$ tend vers la tension de rupture (Fig. 29, p. 86).

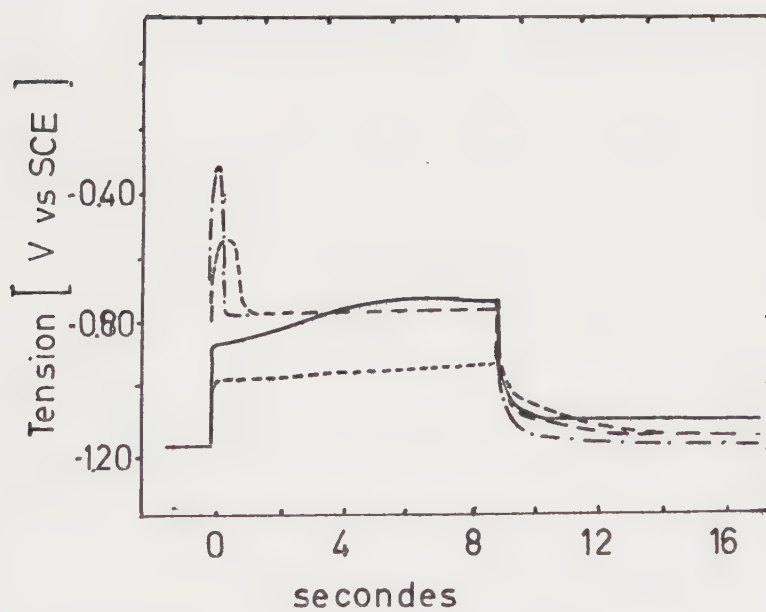
Initialement, la pente de la courbe intentiostatique $E = f(t)$ est la même, qu'il y ait ou non des chlorures dans la solution. Cette pente correspond vraisemblablement à l'épaississement de la couche d'oxyde déjà présente à la surface de l'aluminium*.

La partie initiale de la courbe n'est pas fonction de la nature et de la concentration de l'anion, excepté aux fortes concentrations (Fig. 25, p. 88).

* Cette partie initiale de la courbe devrait être une droite si la réaction d'épaississement était contrôlée uniquement par la diffusion sous champ électrique élevé (2,5.-) ; en fait, la loi linéaire n'est vérifiée que dans un domaine de tension plus élevé (Fig. 24.).



a) $i = + 5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; (.....) NaCl 0,1 M
 (-----) NaBr 1 M
 (—) NaClO₄ 1 M



b) NaCl 1 M, (.....) $i = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$
 (—) 1
 (-----) 5
 (-.-.-) 25

Fig. 23. Impulsions intensitostatiques sur Al raf. dans une solution de $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M avec différentes additions (a) et en fonction du courant (b).

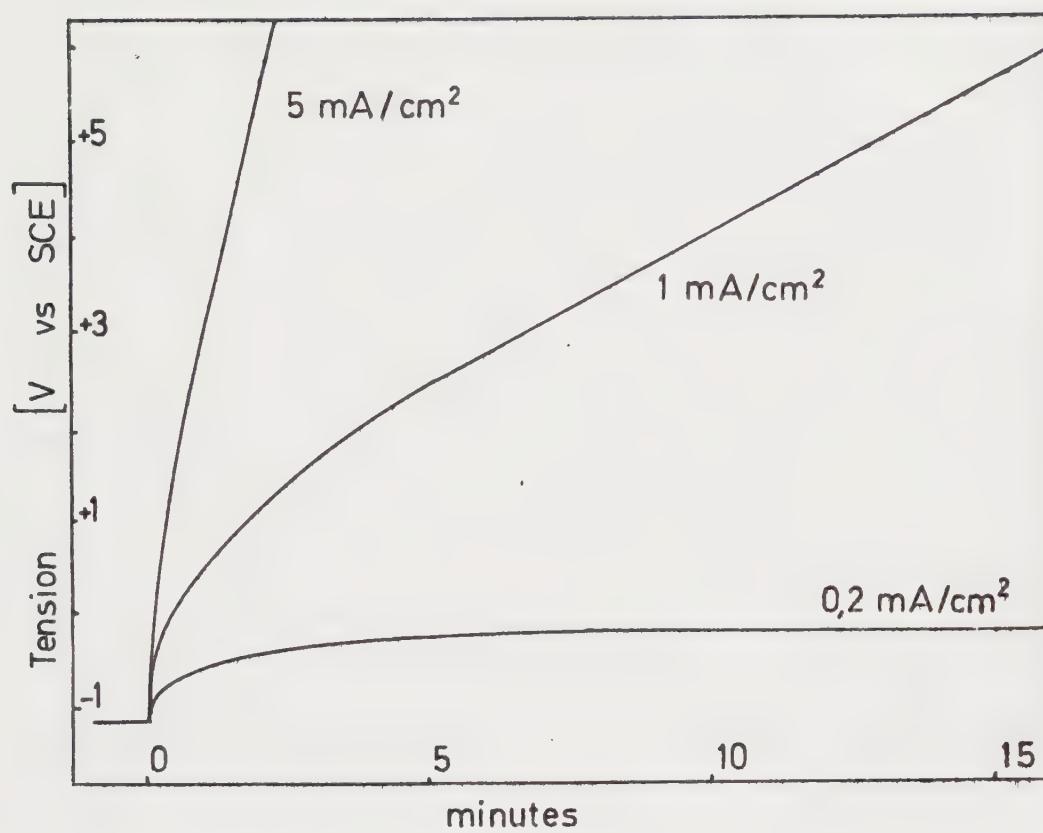


Fig. 24. Impulsions intentiostatiques à différents courants dans $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M.

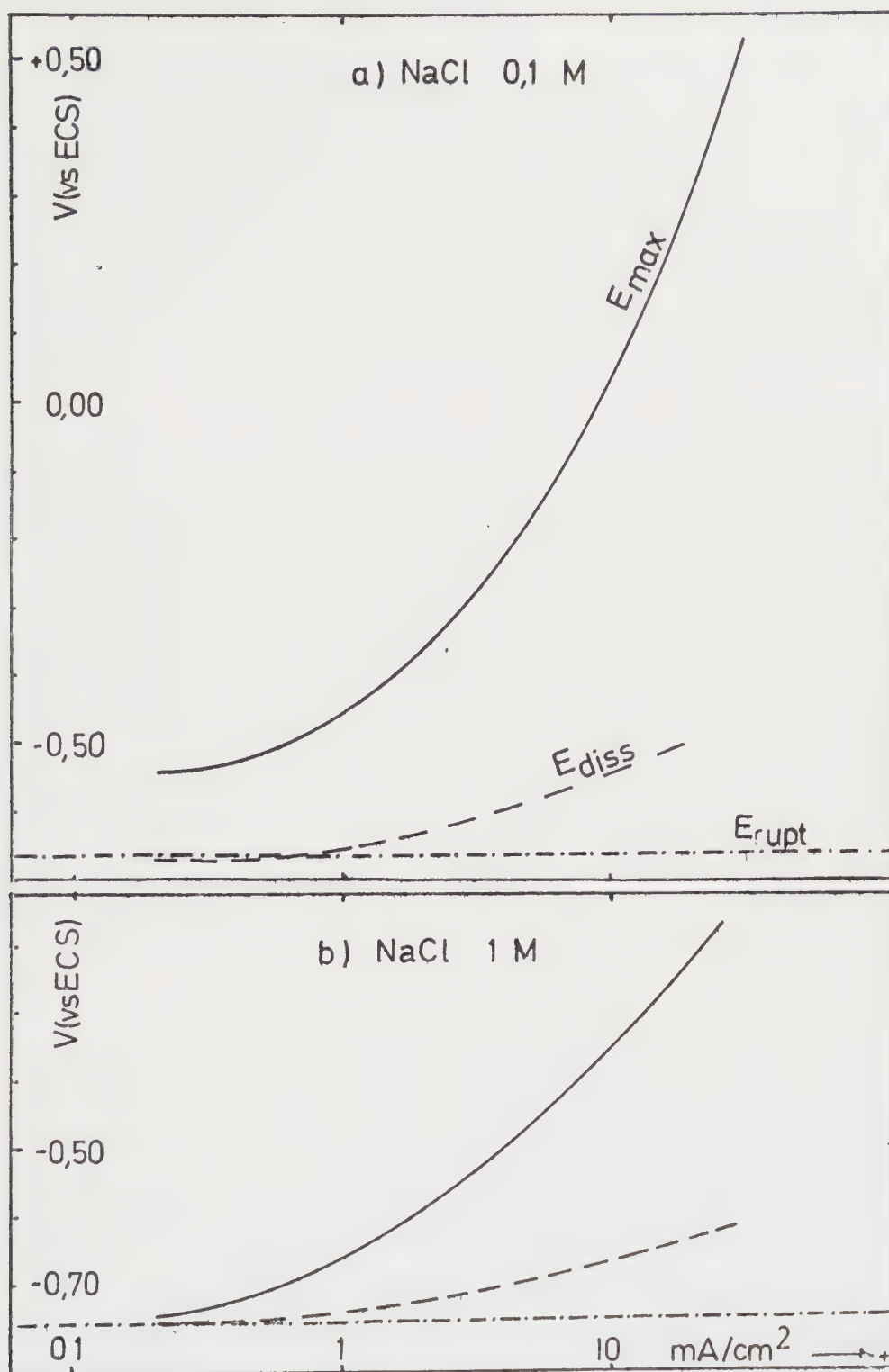


Fig. 29. Variation de la tension du maximum de la courbe $E = f(i)$ (—) et de la tension de dissolution (---) en fonction du courant imposé et par rapport à la tension de rupture (-.-.) pour Al pur dans des solutions de $Al_2(SO_4)_3$ 1/3 M, contenant NaCl 0,1 M (a) et NaCl 1 M (b)

En revanche, elle dépend de la densité de courant (Fig. 24, p. 85). La rupture de passivité se manifeste par la suite, par un ralentissement de l'augmentation de la tension, suivie d'une stabilisation, puis d'une décroissance de la tension aboutissant à une valeur stable ($E_{\text{diss.}}$) correspondant assez bien aux tensions de rupture obtenues potentiostatiquement, en tenant compte toutefois d'une certaine surtension dépendant du courant (Tableau 12, p. 91).

Si la valeur de la tension, et le temps écoulé jusqu'au maximum, sont fonction de la nature et de la concentration de l'anion et du courant imposé, en revanche, la quantité d'électricité utilisée pour atteindre le maximum n'est pas fonction de la densité de courant, dans certaines limites ($0,2 < i < 10 \text{ mA/cm}^2$) (Fig. 26, p. 89), et ne dépend que de l'anion. Le maximum de la courbe $E = f(t)$ résulte vraisemblablement d'un équilibre entre la vitesse d'épaississement du film d'oxyde et celle d'augmentation de sa surface active; cet accroissement peut être attribué à l'hydrolyse du cation Al^{+3} formé par la dissolution (active) du métal, qui provoque une diminution de la surtension jusqu'à ce que la tension de dissolution soit atteinte.

La relation entre le temps écoulé jusqu'au sommet de la courbe $E = f(t)$, à $i = \text{const.}$, et la concentration de l'anion, donnerait une sorte d'ordre de réaction, qui pourrait être considéré comme représentatif de la vitesse de la rupture de passivité à courant constant. Ainsi la pente de la relation entre $\log t^{-1}$ et $\log C_{\text{Cl}^-}$ - ($i = 1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) (Fig. 27, p. 90), montre que l'inverse du temps est proportionnel à la puissance 2,7 de la concentration jusqu'à 1 mole/l. Les perchlorates donnent une relation semblable. Cette valeur, proche de 3, indiquerait que la réaction déterminante du point de vue cinétique inclut 3 anions, impliquant la formation de trichlorure. A plus forte concentration, la pente est de 0,57, mais cette valeur n'a plus beaucoup de signification réelle car la force ionique de la solution, ainsi que le pH changent sensiblement dans ce cas. De plus les

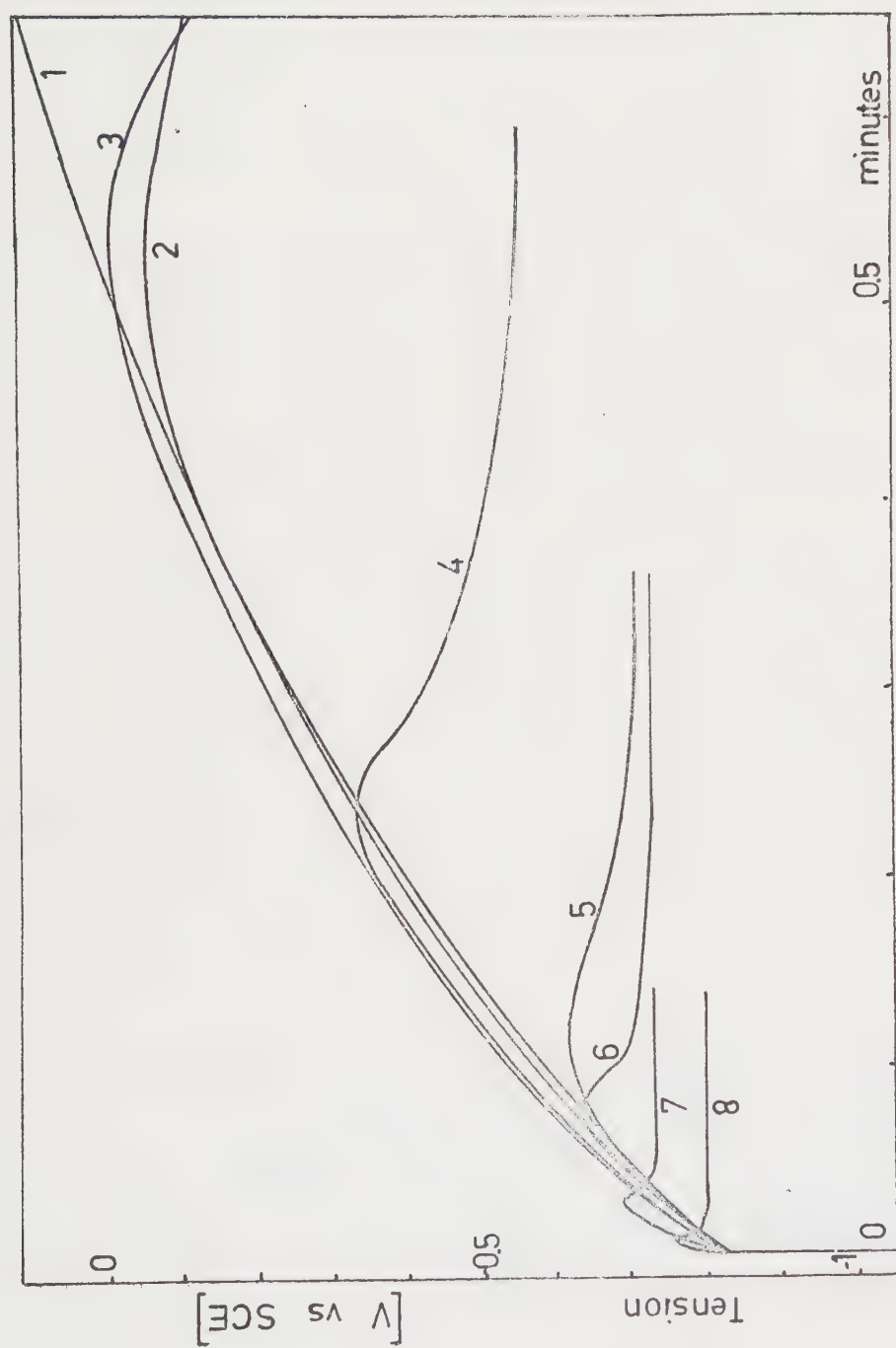


Fig. 25. Impulsions intentionnelles à $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ dans $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $1/3 \text{ M}$ (1) + NaCl à différentes concentrations : (2) $0,005$; (3) $0,01$; (4) $0,1$; (5) $0,5$; (6) 1 ; (7) 2 ; (8) 5 M .

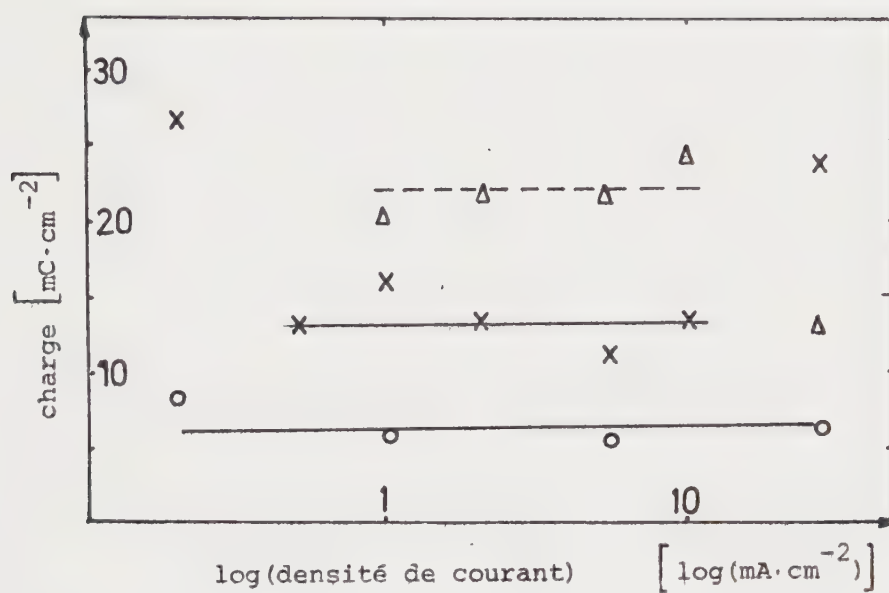


Fig. 26. Charge consommée jusqu'au maximum de la courbe E/t obtenue par impulsion intensiostatique dans une solution de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M + NaCl 0,1 M (x), NaCl 1 M (o) et NaClO_4 1 M (Δ), en fonction du courant imposé.

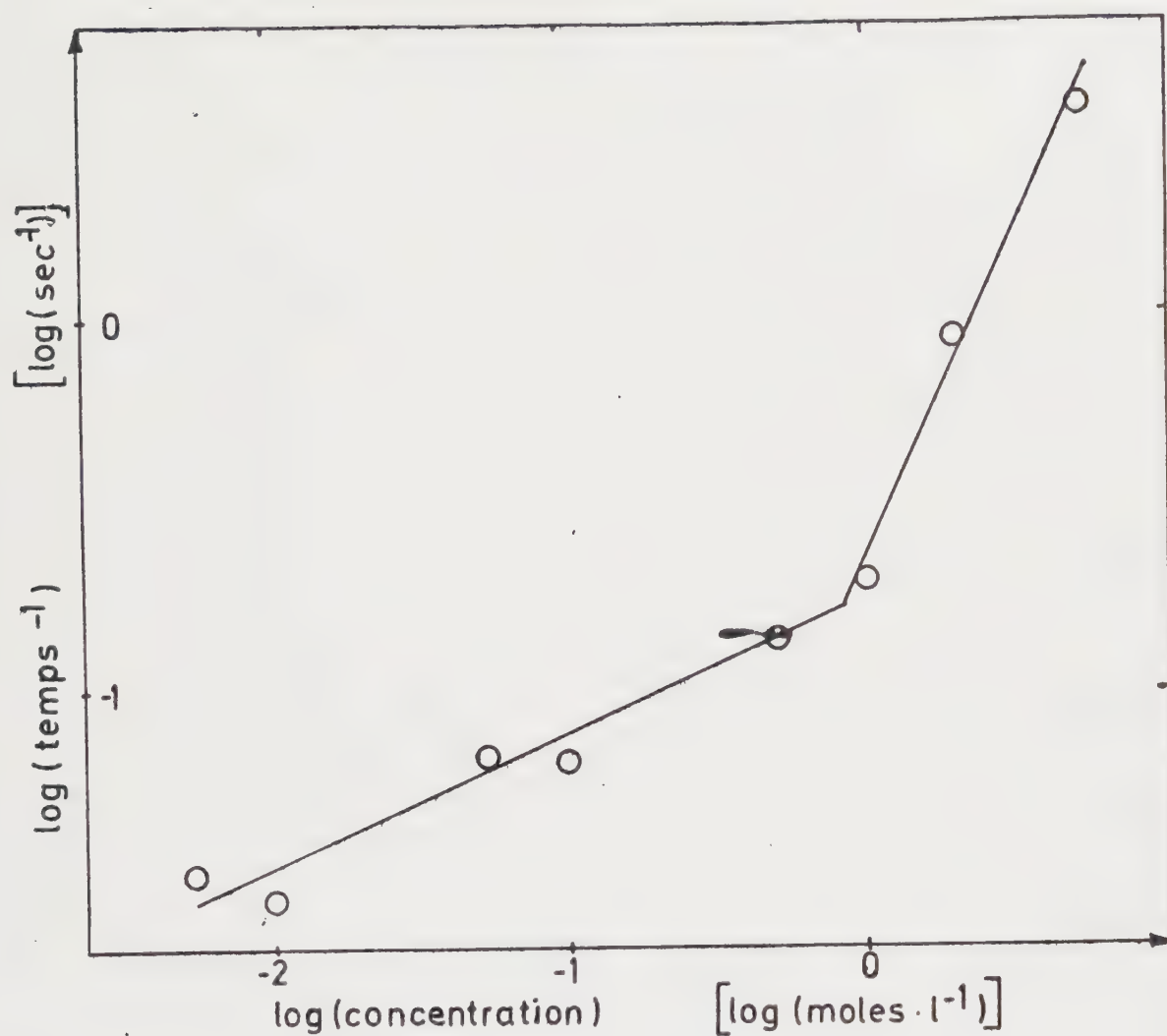


Fig. 27. Temps écoulé jusqu'au maximum de la courbe-E/t en fonction de la concentration en chlorures d'une solution de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M, pour une densité de courant imposé de $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$.

	E_{rupt} V (vs SCE)	$E_{\text{dissolution}}$ à différents courants			
		$0,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	1	5	25
NaCl 1 M	-0,76	-0,74	-0,73	-0,71	-0,61
0,1 M	-0,66	-0,60	-	-0,57	-
0,01 M	-0,50		-0,46	-	-
NaClO ₄ 1 M	-0,47	-		-0,45	-0,42

Tableau 12. Comparaison entre les valeurs de tension de rupture déterminées potentiostatiquement et les tensions de dissolution obtenues intensiostatiquement.

pics observés sont très rapides et leur partie ascendante ne suit pas la même loi que pour les concentrations plus faibles.

En effectuant les mesures intentiostatiques à différentes températures, nous avons essayé de déterminer l'énergie d'activation du processus de rupture de passivité, en reportant le logarithme de l'inverse du temps écoulé jusqu'au sommet du pic, en fonction de l'inverse de la température absolue (Fig. 28, p. 93). Nous obtenons une relation linéaire, avec une pente $-(\partial \log t^{-1})/(\partial T^{-1}) = 0,9 \times 10^3$ à $i = 5 \text{ mA/cm}^2$, et 2×10^3 à $i = 1 \text{ mA/cm}^2$; ce qui donne des énergies d'activation d'environ 4 et 9 kcal/mole respectivement, qui peuvent être considérées comme représentatives de phénomènes de diffusion. Lorsque la solution contient une addition de perchlorates, nous observons une même énergie d'activation et un même ordre de réaction qu'en présence de chlorure, ce qui confirme que ce dernier ion est à l'origine de la rupture de passivité dans les deux cas.

On constate que, d'une façon analogue à la tension de rupture, la tension de dissolution n'évolue pas, quant à elle, en fonction de la température.

5.- CONCLUSIONS.

5.1.- Structure et caractéristiques du film d'oxyde avant la rupture de passivité.

Les analyses du film d'oxyde recouvrant les électrodes d'aluminium, conservées dans les différentes solutions, effectuées par la spectrométrie de photoélectrons, montrent une incorporation des anions dans le film, déjà à la tension de repos, c'est-à-dire en absence d'une polarisation

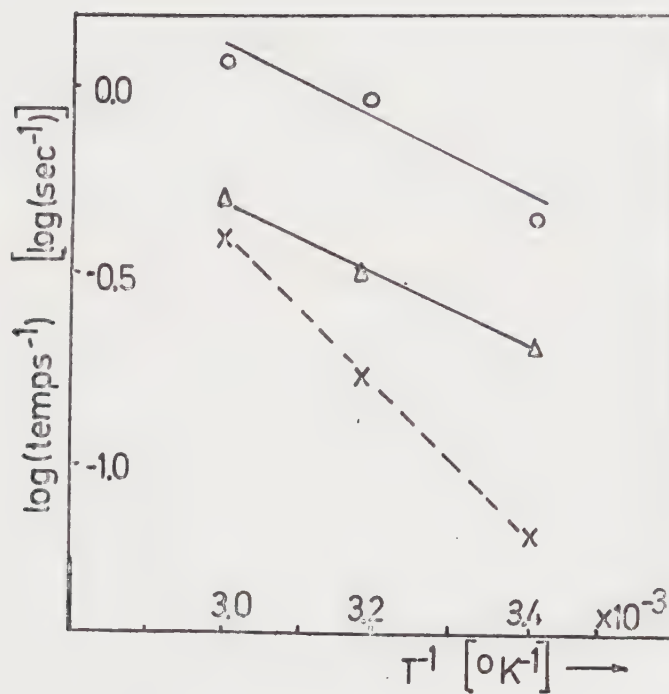


Fig. 28. Variation du temps écoulé jusqu'au point maximum de la tension sur la courbe E/t en fonction de l'inverse de la température, pour différents courants (— 5 et --- 1 mA/cm²) et différentes additions ((o, x) NaCl 0,1 M et (Δ) NaClO₄ 1 M) dans une solution de Al₂(SO₄)₃ 1/3 M.

extérieure. Ce résultat rejoint les conclusions d'autres auteurs (11), qui ont attribué l'abaissement de la résistance du film d'alumine, observé à la suite de l'immersion de l'électrode dans des solutions de chlorures et de sulfates, à la pénétration de ces anions à l'intérieur du film. Leurs mesures, se rapportant à un film de $240 \text{ \AA}$ formé par anodisation, indiquent que si l'effet des chlorures est très prononcé et concerne une fraction importante de l'épaisseur, celui des sulfates est extrêmement faible et localisé seulement dans la partie extérieure du film.

Les résultats obtenus par spectrométrie de photoélectrons, concernant la composition moyenne des films minces d'alumine formés dans une solution de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,33 M, contenant différentes quantités de chlorures, montrent qu'en absence d'un courant extérieur, la concentration des ions SO_4^{2-} dans l'oxyde est d'environ deux fois supérieure à celle des ions Cl^- (respectivement 6 et 3% at.). Lorsque l'électrode est ensuite soumise à une polarisation anodique, la concentration des anions dans la couche augmente progressivement jusqu'à la tension de rupture. Cette augmentation est plus rapide pour le chlorure que pour le sulfate, de sorte qu'au voisinage de la tension de rupture, la teneur en Cl^- atteint 16% at., alors que celle de SO_4^{2-} n'est que de 11%. Ceci montre que l'incorporation d'ions sulfates dans le film d'alumine, contrairement à ce qu'on pourrait déduire des travaux de *Heine et coll.* (10-12), est loin d'être négligeable. Les mesures par ESCA ne nous donnent pas, à l'heure actuelle, d'indications concernant la répartition des anions à travers la couche d'oxyde, mais il paraît probable qu'en absence d'une polarisation extérieure, ces anions sont localisés dans la zone fortement hydratée de la couche, à proximité de l'interface oxyde-solution. La pénétration des chlorures vers la surface du métal, paraît être fortement favorisée par le champ électrique, puisque leur concentration dans la couche augmente d'un facteur 5

sous l'effet de la polarisation anodique (entre la tension au repos et la tension de rupture). La question, qui, pour l'instant, reste sans réponse, concerne la valeur de la tension à laquelle les ions Cl^- atteignent la surface même du métal (est-ce seulement à la tension de rupture, ou à une tension inférieure ?). Le fait que ni les courants *quasi*-stationnaires déterminés lors de mesures potentiostatiques, ni les pentes de *Tafel* obtenues à partir de mesures intentiostatiques transitoires, ne montrent de différences caractéristiques en fonction de la nature de l'anion présent dans la solution, pourrait indiquer que les ions agressifs accèdent à la surface du métal seulement au voisinage de la tension de rupture. Dans le cas contraire, le comportement de l'électrode d'aluminium serait affecté par les anions déjà à des tensions inférieures à la tension de rupture en raison des variations de la conductivité ionique du film d'oxyde et des modifications de la barrière énergétique à l'interface métal-oxyde.

Les mesures potentiostatiques transitoires montrent, d'autre part, que dans le domaine des tensions allant de celle au repos jusqu'à la rupture du film d'oxyde, celui-ci subit une restructuration sans qu'apparemment son épaisseur totale soit sensiblement modifiée. Il pourrait s'agir ici d'un épaissement de la partie compacte du film, contenant un excès d'aluminium (81, 82), accompagné d'une contraction de la zone poreuse, fortement hydratée.

5.2.- Les tensions de rupture.

Les tensions de rupture obtenues par la méthode potentiostatique *quasi*-stationnaire sont très reproductibles. Elles ne dépendent, ni de la durée de l'état de repos avant le début des mesures, ni des traitements cathodiques ou d'impulsions anodiques effectués avant le commencement de la courbe *quasi*-stationnaire. Il a été montré (18), d'autre

part, que l'épaisseur du film d'oxyde, ainsi que la température, avaient très peu d'effet sur les valeurs de la tension de rupture et que, si ces dernières sont déterminées dans des conditions stationnaires, elles correspondent aux tensions de repassivation (36). La tension de rupture ne dépend donc, dans nos conditions, que de la nature et de la concentration de l'anion agressif. La relation $E_{rupt.} = f(\log |X^-|)$ (où $X^- = Cl^-$, Br^- , I^-), n'est toutefois pas linéaire (excepté pour Cl^{*-}), même en remplaçant les concentrations par les activités. Nous attribuons entre autre, cette absence de relation linéaire à l'effet inhibiteur des ions sulfates présents dans la solution (18). Par contre, l'invariabilité de la tension de rupture, en fonction de la concentration (à partir de 0,1 M), des ions chlorates et perchlorates a une origine différente. En effet, comme le montrent les analyses spectroscopiques (ESCA), ces deux espèces sont réduites, avant la rupture de passivité, en chlorure. Sans qu'il soit possible de se prononcer sur le mécanisme de la réduction des ions perchlorates et chlorates (qui doit procéder contre le sens du courant imposé), nous pouvons supposer que sa vitesse est lente. Il semble d'ailleurs nécessaire, pour que cette réaction puisse avoir lieu, que les oxyanions pénètrent à l'intérieur du film d'oxyde, jusqu'à la surface du métal, ou tout au moins, jusqu'à une distance suffisamment proche de celle-ci. Ainsi, l'activité des anions Cl^- à l'intérieur de la couche d'oxyde, à proximité de la surface métallique, serait limitée par la vitesse de migration et la cinétique de réduction des ions ClO_4^- et ClO_3^- . Ceci pourrait expliquer pourquoi $E_{rupt.}$ ne varie plus avec l'augmentation de la concentration des ions perchlorates et chlorates dans la solution. D'autre part, le fait que l'anion perchlorate soit moins facilement réductible que le chlorate se traduit par une tension de rupture moins négative.

* La relation linéaire $E_{rupt.} = f(\log Cl^-)$ n'est cependant qu'approximative.

La réduction électrochimique de ClO_4^- a, d'ailleurs, été mise en évidence récemment sur le Pt et Rh (86).

L'interprétation de la tension de rupture proposée par Uhlig (18), basée sur un modèle d'adsorption compétitive des anions agressifs et passivants à la surface du film d'oxyde, apparaît en contradiction avec le fait que les anions pénètrent progressivement à l'intérieur du film (Tableau 6, p. 73) et ceci déjà à partir de la tension au repos.

Par contre, la théorie de Vermilyea (25), qui définit la tension de rupture comme étant la tension nécessaire à l'obtention d'un équilibre entre l'oxyde et un sel bien soluble du métal au fond d'une fissure ou d'un pore, formé dans la couche, paraît plus proche de la réalité ; mais les difficultés d'estimation de l'activité des différentes particules au fond d'une fissure, ainsi que l'ignorance de la nature exacte du sel soluble formé (trichlorure ou sel complexe), rendent difficile, sinon impossible, toute vérification.

5.3.- Cinétique de la rupture de passivité.

L'aspect cinétique de la rupture de passivité apparaît surtout au cours des mesures intentiostatiques transitoires. Les courbes $E = f(t)$ obtenues comportent un maximum, lequel, pour la même densité de courant, varie sensiblement avec la nature et la concentration de l'anion actif. Les écarts entre $E_{\text{max.}}$, déterminés pour les divers anions, sont beaucoup plus significatifs que ceux entre les tensions de rupture pour les mêmes anions (généralement d'autant plus importants que la densité de courant imposé à l'électrode est plus forte). D'une façon analogue à la tension $E_{\text{max.}}$, le temps nécessaire à l'obtention du maximum sur la courbe $E = f(t)$ augmente nettement en passant d'un halogénure (Cl^- , Br^-) à un oxyhalogénure (ClO_4^-). Ces valeurs peuvent être

considérées comme une sorte de temps d'induction, correspondant à la migration des anions actifs à travers la couche d'oxyde, et à la formation de piqûres. Il faut toutefois préciser que la tension du maximum ne peut pas être assimilée complètement à la tension de rupture dans la mesure où il s'agit d'une valeur déterminée en régime transitoire et non *quasi*-stationnaire. Nous attribuons la valeur de E_{max} à un point de transition entre la formation anodique de l'oxyde, et celle d'un composé soluble d'aluminium ; à partir du maximum de tension, commence l'extension de la surface active (libre d'oxyde) de l'électrode.

Du point de vue pratique, si la tension de rupture constitue un des critères de la résistance du métal à la corrosion, la valeur du maximum en régime intentiostatique est déterminante pour l'utilisation du métal comme anode. A ce propos, il paraît intéressant de comparer le comportement anodique de l'aluminium pur avec celui des alliages au zinc ou au magnésium. Dans le cas de l'alliage AlZ5 contenant 5% de zinc, la vitesse de rupture de passivité est beaucoup plus grande que sur le métal pur et les différences entre les anions actifs moins marquées. Parallèlement, les tensions de rupture obtenues sont plus négatives. L'effet inverse a été observé pour les alliages contenant 1% et 2,8% de magnésium pour lesquels la cinétique de rupture est plus lente que sur l'aluminium pur, malgré des tensions de rupture pratiquement identiques (Tableau 13, page suivante). Le fait que l'alliage au zinc apparaît comme plus actif et ceux au magnésium comme moins actifs que l'aluminium pur, est certainement lié à la présence des oxydes, respectivement du zinc et du magnésium, dans la couche protectrice. Les études effectuées à la microsonde électronique ont montré que dans le cas des alliages, cette couche est constituée par des oxydes mixtes (83), ce qui laisse supposer que leur conductivité ionique sera différente de celle de l'alumine pure.

Alliage	Métal pur	5% Zn	1% Mg	2,8% Mg
Hauteur du maximum (V) $E_{\text{max.}} - E_{\text{repos.}}$	0,79	0,37	0,90	0,93
Durée du maximum (sec.).	1,0	0,2	1,6	1,2
Tension de diss. (V vs ECS)	-0,65	-0,94	-0,64	-0,62

Tableau 13. Valeurs déterminées sur les courbes $E = f(t)$ obtenues lors d'impulsions intensitostatiques effectuées à 5 mA/cm² dans une solution de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M contenant 0,1 M NaCl.

5.4.- Résumé.

Les courbes de polarisation, obtenues par la méthode *quasi-stationnaire*, ont permis de déterminer les tensions de rupture de passivité pour toute une série d'anions agressifs, additionnés en différentes quantités à une solution de base de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1/3 M (pH = 3,3). L'agressivité des anions décroît avec la concentration et dans l'ordre suivant : $\text{Cl}^- > \text{Br}^-$, $\text{ClO}_3^- > \text{ClO}_4^- > \text{I}^-$. Parallèlement, des analyses de la couche d'oxyde superficiel, effectuées par la spectroscopie d'émission électronique induite, montrent que l'incorporation des anions a déjà eu lieu à la tension de repos, et progresse avec l'augmentation de la tension dans le sens anodique. Ces résultats prouvent également, que les ions chlorates et perchlorates sont réduits en chlorures dans le film d'alumine avant la tension de rupture.

Les capacités de l'interface complexe métal-film passif-solution, obtenues par des impulsions intentiostatiques et par la méthode de l'interrupteur, sont de l'ordre de $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ et ne dépendent pas de la concentration des ions agressifs dans la solution. Elles correspondent bien à des capacités de double couche, ce qui impliquerait que le film passif est mince et assez conducteur.

Les impulsions intentiostatiques nous permettent, d'autre part, de déterminer les surtensions anodiques initiales (η_a) de formation de la couche passivante, qui satisfont la relation de *Tafel* ($\eta_a = f(\log i)$) avec une pente de 0,15 à 0,20 V/décade. Cette pente est interprétée par la théorie de *Cabrera et Mott*, s'appliquant à la formation de films minces sous des champs électriques élevés (10^6 - 10^7 V/cm).

La cinétique de la dépassivation a été investiguée par des méthodes transitoires (potentiostatiques et surtout intentiostatiques). La vitesse de rupture est beaucoup plus lente en présence des ions perchlorates dans la solution, qu'en présence des ions halogénures. Elle est, en outre, accélérée par l'augmentation de la concentration des ions en solution et par l'élévation de la température, facteur qui ne semble pas affecter les tensions de rupture stationnaires.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) KIRK-OTHMER, "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 2
J. Wiley & Sons (Ed.) N.-Y. (1963).
- (2) H.P. GODARD *et coll.*, "The Corrosion of Light Metals", J. Wiley
& Sons (Ed.) N.-Y. (1967).
- (3) J.W. DIGGLE, "Oxides and Oxide Films", M. Dekker, N.-Y. (1973).
- (4) K.F. LORKING and J.E.O. MAYNE, J. Appl. Chem., 11, 170-180 (1961).
- (5) F. KELLER, M.S. HUNTER *et* D.L. ROBINSON, J. Electrochem. Soc.,
100, 411 (1953).
- (6) R.-W. FRANKLIN, Nature, London, 180, 1470 (1957).
- (7) C.E. MICHELSON, J. Electrochem. Soc., 115, 2, 214 (1968).
- (8) A.K. VIJH, "Electrochemistry of Metal and Semiconductors" M. Dekker,
N.-Y. (1973).
- (9) A.K. VIJH *et* P. LENFANT, Can. J. Chem., 49, 809 (1971).
- (10) M.A. HEINE *et* M.J. PRYOR, J. Electrochem. Soc., 110, 1205 (1963).
- (11) M.A. HEINE, D.S. KEIR *et* M.J. PRYOR, J. Electrochem. Soc., 112,
24 (1965).
- (12) M.A. HEINE *et* M.J. PRYOR, J. Electrochem. Soc., 110, 1205 (1963).

- (13) K. LEHOVEC, J. Electrom. Chem., 115, 192 (1968).
- (14) J.A. DAVIES et coll., J. Electrochem. Soc., 112, 675 (1965),
- (15) E. DELTOMBE et M. POURBAIX, Corrosion (NACE), 14, 496 (1958).
- (16) J.W. DIGGLE et coll., Chem. Rev. 69, 365 (1969).
- (17) J.O.M. BOCKRIS, "Modern Electrochemistry", 2, Plenum Press, N.-Y. (1968).
- (18) H. BOHNI et H.H. UHLIG, J. Electrochem. Soc., 116, 906 (1969).
- (19) J.M. KOLOTYRKIN, J. Electrochem. Soc., 108, 211 (1961).
- (20) T.P. HOAR, Corr. Sciences, 7, 341 (1967).
- (21) T.P. HOAR, Nature, 216, 1299 (1967).
- (22) T.P. HOAR, J. Electrochem. Soc., 117, 17 C (1970).
- (23) T.P. HOAR, D.C. MEARS et G.P. ROTHWELL, Corr. Science, 5, 279 (1965).
- (24) A.F. BECK et coll., Corr. Science, 2, 133 (1962).
- (25) D.A. VERMILYEA, J. Electrom. Chem., 118, 529 (1971).
- (26) J.J. Mc MULLEN and M.J. PRYOR, "Proceeding of the First International Congress on Metallic Corrosion, p. 52, Butterwords (1961).
- (27) F.D. BOGAR, Ann. Arbor Mich., Order N^o 71-17, 920 (1971).
- (28) H.W. PICKERING and R.P. FRANKENTHAL, J. Electrochem. Soc., 119, 1297 (1972).
- (29) W.K. JOHNSON, Br. Corros. J., 6, 200 (1971).
- (30) W.E. TRAGERT, US Atomic Energy Commission, Reports TD, 7587, 121 (1960).
- (31) M.J. DIGNAM, J. Electrochem. Soc., 112, 722 (1965).
- (32) W.F. LINKE, "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds", 1, D. Van Nostrand Co, (1958).

- (33) C. EDELEANU et U.R. EVANS, Trans. of the Faraday Soc., 47, 1121 (1951).
- (34) N.D. GREENE et R.B. LEONARD, Electrochim. Acta, 9, 45 (1964).
- (35) Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA et coll., Corr. Science, 11, 901 (1971).
- (36) A. BROLI et H. HOLTAN, Corr. Science, 13, 237 (1973).
- (37) a) D.A. VERMILYEA dans P. DELAHAYE, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol. 3, 211, J. Wiley (Ed.) N.-Y. (1963).
b) M. FLEISCHMANN et H.R. THIRSK, ibidem p. 123.
- (38) M. STERN and A.L. GEARY, J. Electrochem. Soc., 104, 56 (1957).
- (39) M. STERN, J. Electrochem. Soc., 102, 609 (1955).
- (40) T.C. DOWNIE et J.W. GOULDING, Metallurgia Vol. LXVIII, 406, 93 (1963).
- (41) M. STERN, Corrosion, (NACE), 14, 60 (1968).
- (42) J. KORYTA et coll., "Electrochemistry", Methuen and Co, London (1970).
- (43) G. CHARLOT, "Analyse Qualitative", Masson (Ed.) Paris (1961).
- (44) H.R. THIRSK et J.A. HARRISON, "A guide to the Study of Electrode Kinetics", Academic Press, London (1972).
- (45) L. YOUNG, "Anodic Oxide Films", Academic Press, London (1961).
- (46) A. GUNTERSCHULZE et H. BETZ, Z. Phys., 92, 367 (1934).
- (47) B.B. DAMASKIN, "The Principles of Current Methods ...", Mc Graw Hill, Inc., N.-Y. (1967).
- (48) J.O'M. BOCKRIS et D.M. DRAZIC, "Electrochemical Science", T. & F., London, (1972).
- (49) J.W. DIGGLE et coll., Corr. Science, 8, 907 (1968).
- (50) T.C. DOWNIE et coll., Metallurgia, Vol. LXXIII, 435, 45 (1966).
- (51) T.C. DOWNIE et coll., Metallurgia, Vol. LXXIII, 436, 93 (1966).
- (52) J.A. RICHARDSON and G.C. WOOD, J. Electrochem. Soc., 120, 193 (1973).

- (53) P. WEISBERGER, *Electrim. Acta*, 8, 937 (1963).
- (54) "Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie", Vol. 3-4, Urban & Schwarzenberg, München-Berlin (1953).
- (55) T. MARAMAKI *et coll.*, *Electrodeposition & Surface Treatment*, 1, 405 (1973).
- (56) N. PESALL *et* C. LIU, *Electrochim. Acta*, 16, 1987 (1971).
- (57) M.W. BREITER, *Electrochim. Acta*, 15, 1195 (1970).
- (58) P.J. DURRANT *et* B. DURRANT, "Advanced Inorganic Chemistry", Longman (Ed.) London (1970).
- (59) LANGE, "Handbook of Chemistry", Mc Graw-Hill, 10th (Ed.) (1967).
- (60) K.J. VETTER, "Electrochemical Kinetics", P. 587, Academic Press N.-Y. (1967).
- (61) P. LECKIE, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1152 (1970).
- (62) W. SCHWENK, *Corr. Science*, 5, 245 (1965).
- (63) H. GINSBERG *et* W. HUPPATZ, *Metall*, 26, 565 (1972).
- (64) E. YEAGER *et* J. KUTA, dans Eyring H. "Physical Chemistry", Vol. IX A, Electrochemistry, Academic Press, N.-Y. (1970).
- (65) E. GILEADI *et* B.E. CONWAY, dans J.O'M. BOCKRIS *et* B.E. CONWAY, "Modern Aspects of Electrochemistry", N^o3, Butterworths, London (1964).
- (66) B.E. CONWAY *et* P.L. BOURGAULT, *Can. J. Chem.*, 37, 292 (1959).
- (67) L. ANTROPOV, *J. Indian. Chem. Soc.*, 35, 309 (1958).
- (68) B. JAKUSZEWSKI *et* Z. KOZLOWSKI, *Roczniki Chem.*, 36, 1873 (1962).
- (69) R.S. PERKINS *et* N.T. ANDERSEN, dans J.O'M. BOCKRIS *et* B.E. CONWAY "Modern Aspects of Electrochemistry", N^o5, Butterworths, London (1969).
- (70) D. MONNIER *et coll.*, "Chimie Analytique", Georg, Genève (1968).
- (71) J.W. DIGGLE *et coll.*, *Electrochim. Acta*, 15, 1079 (1970).
- (72) J.H. GREENBLATT *et* E.M. LEVY, *Corr (NACE)*, 19, 304t (1963).
- (73) F.H. HAYNIE *et* S.J. KETCHAM, *Corr. (NACE)*, 27, 483 (1971).

- (74) G.A. DIBARI et H.J. READ, J. Appl. Chem., 9, 269 (1959).
- (75) A.K. VIJH, J. Phys. Chem., 72, 1148 (1968).
- (76) H. UHLIG, "Corrosion et Protection", Dunod, Paris (1970).
- (77) A.J. BROCK et M.A. HEINE, J. Electrochem. Soc., 119, 1124 (1972).
- (78) A. CONTE et L. CAMPANELLA, Electrochim. Metallorum, 3, 183 (1968).
- (79) L. CAMPANELLA et A. CONTE, Plating, 56, 813 (1969).
- (80) S. TAJIMA et coll., Electrochim. Acta, 1, 205 (1959).
- (81) T.J. GRAY et M.J. PRYOR, Mater. Sci. Res., 4, 446 (1969).
- (82) L. GRUNBERG et K.H.R. WRIGHT, Proc. Soc. Roy. (London), Ser. A. 232, 403 (1955).
- (83) A.J. BROCK et M.A. HEINE, J. Electrochim. Soc., 119, 1124 (1972).
- (84) C.K. JORGENSEN et H. BERTHOU, Faraday Disc. of the Chem. Soc., 54, 269 (1972).
- (85) W. HAIDINGER, Thin Solid Film, 17, 53 (1973).
- (86) S.Y. VASINA et coll., Soviet Electrochem., 6, 231 (1970).
- (87) T.A. CARLSON et coll., J. Electron Spectrosc., 1, 161 (1972).
- (88) T. FARRELL, Nature (London), Phys. Sci., 244, 131, 14 (1973).
- (89) K.C. TRIPATHI et coll., Nature (London) Phys. Sci., 241, 131, 162 (1973).
- (90) H. BERTHOU, Communication privée.
- (91) F. BROWN et coll., J. Electrochem. Soc., 120, 1096 (1973).
- (92) A. MARCHAND, Science et Technique, 104, 2, 192 (1971).
- (93) G. MAVEL, Science et Technique, 104, 16, 2001 (1971).
- (94) C.K. JORGENSEN, Chimia, 25, 213 (1971).

